

*Die neue Welt*  
*der flüssigen Kristalle*  
**Die neue Welt  
flüssigen Kristalle**  
*und deren Bedeutung*  
**und deren Bedeutung**

*für Physik, Chemie, Technik und Biologie*  
**für Physik, Chemie, Technik und Biologie**

*Von*  
**Von**

**Dr. O. Lehmann**

Professor der Physik an der Technischen Hochschule  
zu Karlsruhe

Mit 246 Abbildungen im Text



Leipzig  
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.  
1911

4613

Copyright 1911  
by Akademische Verlagsgesellschaft m b H, Leipzig.

1 1

Druck von August Pries in Leipzig

## Vorwort.

Die Aufdeckung der Existenz flüssiger Kristalle hat in die Wissenschaft nicht geringe Verwirrung gebracht, denn diese merkwürdigen Gebilde wollen gar nicht in den Kreis der bisherigen Vorstellungen hineinpassen, so daß wohl mit Recht von einer „neuen Welt“ gesprochen werden kann.

Während ein Teil der Kristallographen die Einordnung für möglich und in Hinblick auf die dadurch bedingten Abänderungen der herkömmlichen Molekulartheorien für äußerst wichtig halt (z. B. Wallerant in Paris *Cristallographie* 1909, S. 300), sind andere (z. B. Friedel in St. Etienne *Leçons de Cristallographie* 1911, S. 265) entgegengesetzter Ansicht und halten die Gebilde für etwas absolut Neues, was mit gar nichts bisher Bekanntem irgendwie in Beziehung stehe.

Die Literatur ist bereits sehr umfangreich und zerstreut, und seit Erscheinen meines ersten zusammenfassenden Buches (*Die flüssigen Kristalle*, Leipzig, W. Engelmann 1904) wurde viel Neues hinzugefunden. Vorliegende kurze, auch dem Fernerstehenden verständliche Zusammenstellung des Wichtigsten dürfte darum einem vielfach empfundenen Bedürfnisse entsprechen, zumal die Lehre von den flüssigen Kristallen in die verschiedensten Disziplinen, wie Physik, Chemie, Technik und Biologie, tief eingreift.

Zur Abfassung der Schrift wurde ich seitens der Akademischen Verlagsgesellschaft angeregt, die Beifügung der zahlreichen Abbildungen wurde ermöglicht durch einen Zuschuß seitens der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Stiftung Heinrich Lantz), welcher auch an dieser Stelle für solche wohlwollende Forderung aufrichtiger Dank ausgesprochen sei.

Karlsruhe, Weihnachten 1910

O. Lehmann.

1

2

3

4



# Inhalt.

	Seite
Einleitung . . . . .	1
I Was ist ein Kristall? . . . . .	6
II. Wie erklärt sich die Anisotropie? . . . . .	10
III Die molekulare Richtkraft . . . . .	17
IV Die optische Anisotropie . . . . .	29
V Wie verhält sich ein Kristall bei Biegung?	35
VI Entsteht durch Kneten eine amorphe Masse? . .	40
VII Biegung durch Translation längs Gleitflächen . .	43
VIII Ist Umklappen des Raumgitters (Polymorphie) möglich? . . . . .	46
IX Kristalle und Lebewesen . . . . .	51
X Das Kristallisationsmikroskop . . . . .	57
XI Kristalliten und Mischkristalle . . . . .	67
XII Die Entdeckung der Umwandlungstemperatur . .	73
XIII Doppelte Sättigung und Aufzehrungserscheinungen	83
XIV Die drei Aggregatzustände eines Körpers . . . . .	89
XV Was sind amorphe Körper? . . . . .	114
XVI Isomorphe und anomale Mischkristalle . . . . .	122
XVII Amorphe Stoffe sind keine Phasen . . . . .	133
XVIII Es gibt wirklich plastische Kristalle . . . . .	149
XIX Gibt es auch flüssige Kristalle? . . . . .	154
XX Gestaltungskraft und zusammenfließende Kristalle	170
XXI Spontane und erzwungene Homöotropie . . . . .	183
XXII Erzwungene und spontane Pseudoisotropie	196
XXIII Flüssige Schicht- und Mischkristalle . . . . .	204
XXIV Kristalltropfen ohne Gestaltungskraft	209
XXV Physikalisch-homogene kristallinische Flüssigkeiten	222
XXVI Künstliche Drehung der Polarisationssebene . . . . .	228
XXVII Knickung und Zwillingsbildung . . . . .	232
XXVIII Heterotropie flüssiger Kristalle . . . . .	235
XXIX Lamellierte und ellipsoidale Mischkristalltropfen	237
XXX Optische Eigenheiten dicker flüssiger Kristalle . .	241
XXXI Stoffe mit mehreren flüssigen Zuständen . . . . .	243
XXXII Chemisches Mikroskop für thermische Analyse . .	250

## VI

	Seite
XXXIII Wie entstehen Myelinformen? . . . . .	258
XXXIV Scheinbar lebende Kristalle . . . . .	264
XXXV Wachstum von Lebewesen . . . . .	276
XXXVI Latentes Leben und Seele . . . . .	292
XXXVII Atomseelen . . . . .	300
XXXVIII Muskelkraft . . . . .	313
XXXIX Die Selbstreinigung flüssiger Kristalle . . . . .	337
XL Flüssige Kristalle und Magnetismus . . . . .	343
XLI Konische und zylindrische Strukturen . . . . .	368
Schluß . . . . .	376
Register . . . . .	384

,

# Die neue Welt der flüssigen Kristalle



## Einleitung.

Als ich vor rund zwanzig Jahren auf Grund langjähriger Studien<sup>1)</sup> mit der Behauptung hervortrat, Kristalle könnten auch tropfbar flüssig sein<sup>2)</sup>, es sei also eine ganze Klasse von Körpern, zudem diejenige, welche für Erforschung der Eigenschaften der Materie anscheinend von größter Bedeutung ist, übersehen worden, war der allgemeine Eindruck der, es handle sich um eine arge Täuschung, einen Irrtum schwerster Art. Die Existenz tropfbar flüssiger Kristalle schien unverträglich mit den fundamentalsten Lehren der Kristallographie, der Physik und der Chemie, besonders der Physikochemie. Für so verkehrt galt jenes Ergebnis meiner Untersuchungen, daß sich bis in die allerneueste Zeit kein Lehr- oder Handbuch der genannten Wissenschaften entschließen konnte, davon Notiz zu nehmen, oder auch nur über jene Erscheinungen zu berichten, welche zur Aufstellung des neuen Begriffs Anlaß gegeben hatten, und einen Versuch anderweitiger Deutung zu machen. Ebensowenig hielt man für nötig, die ablehnende Haltung durch Wiederholung und Prüfung der Experimente zu rechtfertigen, man erachtete eben als selbstverständlich, flüssige Kristalle könnten unmöglich existieren und die vermutete richtige Deutung der Beobachtungen glaubte man, ähnlich wie die so mancher anderer rätselhafter Erscheinungen, der Zukunft überlassen zu dürfen.

1) Siehe O. Lehmann, Molekularphysik, 2 Bde, Leipzig, W. Engelmann 1888/89, und Das Kristallisationsmikroskop, Braunschweig, Fr Vieweg & Sohn, 1910

2) O. Lehmann, Wiedemanns Annalen, 40, 401, 41, 525, 1890 („Tropfbarflüssige Kristalle“ und „Kristallinische Flüssigkeiten“).

Lehmann, Flüssige Kristalle.

Mit besonderer Klarheit spricht sich hierüber G T a m m a n n<sup>1)</sup> aus, welcher ebenso wie schon F r a n k e n h e i m<sup>2)</sup> von der Identität von „kristallinisch“ und „fest“ so sehr überzeugt ist, daß er nicht nur die Existenz flüssiger Kristalle, sondern auch die fester amorpher Körper für unmöglich hält und deshalb beispielsweise gewöhnliches Glas trotz seiner Starrheit zu den Flüssigkeiten rechnet. Seine eigenen Worte sind „Vom Standpunkt der kinetischen Molekulartheorie entspricht dem Unterschiede der Eigenschaften in dem isotropen und in dem kristallinen Zustand eine verschiedene Anordnung der Moleküle. In den isotropen Zuständen bewegen sich die Moleküle in vollkommenster Unordnung durcheinander, in den Kristallen vollziehen sie Bewegungen um Punkte, die nach Raumgittern geordnet sind. Die Lehre von den Raumgittern hat solche Erfolge zu verzeichnen gehabt, daß man dieselbe eher weiter ausbauen, als sie mißachten oder durch Hypothesen (O L e h m a n n, Ann d. Phys 2, 649, 1900) zweifelhaften Wertes zu ersetzen suchen sollte. Aus ihr folgt die rationelle kristallographische Systematik, welche einer ungeheuren Menge von Tatsachen gerecht wird, und aus ihr ergibt sich das Gesetz der rationalen Indizes, welches in engster Beziehung zu den übrigen Grundgesetzen der Kristallographie steht. Diese Lehre wird auch der Tatsache der diskontinuierlichen Eigenschaftsänderung bei der Kristallisation oder Umwandlung polymorpher Kristallarten gerecht, sie läßt zwanglos die Existenz zahlreicher polymorpher Kristallarten desselben Stoffes zu und gibt eine erwünschte Grundlage für die Systematik der vektoriellen Eigenschaften ab“<sup>3)</sup>

1) G. T a m m a n n, Kristallisieren und Schmelzen, Braunschweig 1903, S 7 S a G F r i e d e l u F G r a n d j e a n, Compt rend 151, 327, 442, 1910)

2) M. L. F r a n k e n h e i m, J f. prakt Chemie 54, 473 1851

3) In schärfster Weise hat sich T a m m a n n ferner gelegentlich der Versammlung der deutschen Bunsengesellschaft in Karlsruhe am 3 Juni 1905 ausgesprochen (s. Zetschr f Elektrochemie 1905, Nr 30, S 951 und 955), was zur Einsetzung einer Kommission für flüssige

Noch heute berichtet W N e r n s t <sup>1)</sup> in seinem die wichtigsten Ergebnisse der physikalischen Chemie in möglichst präziser Fassung darstellenden Lehrbuch, gegen die Annahme flüssiger Kristalle bestanden die „schwerwiegendsten Bedenken“, meine Auffassung erscheine, als „in sich widerspruchsvoll unannehmbar“.

Im allgemeinen ist aber heute diese Periode der Ablehnung und des Indifferentismus überwunden, nachdem ich in zahlreichen Schriften <sup>2)</sup> und Abhandlungen dargelegt habe, daß es sich keineswegs um Hypothesen, sondern um neue Tatsachen handelt, die allerdings mit den bestehenden Hypothesen nicht vertraglich sind, und nachdem auch von anderer Seite und nach anderer Richtung hin die experimentellen Untersuchungen weiter geführt worden sind, so namentlich von den Herren R S c h e n c k <sup>3)</sup>, D V o r l a n d e r <sup>4)</sup>, F M. J a e -

Kristalle seitens genannter Gesellschaft unter dem Vorsitz des Herrn J H v a n ' t H o f f führte (Merkwürdigerweise ist ein Bericht seitens dieser Kommission bis heute nicht erstattet worden) Vgl ferner G F r i e d e l u F G r a n d j e a n, Bull soc min **33**, mai-juin, 1910

1) W N e r n s t, Theoretische Chemie, 5 Aufl Stuttgart, Enke, 1907, S 634 u 6 Aufl 1909, S 637, Zeitschr f Elektrochem **16**, 702, 1910

2) Flüssige Kristalle, Leipzig, W Engelmann 1904 (264 Seiten mit 483 Figuren im Text und 39 Tafeln in Lichtdruck, Preis 20 M), Die scheinbar lebenden Kristalle, Eßlingen a N, T F Schreiber 1907 (68 Seiten mit 109 meist farbigen Figuren im Text, Preis 2,20 M), Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens, 2 verm Aufl Leipzig, J Ambr Barth 1908 (70 Seiten, 36 Figuren, Preis 1,20 M), Artikel in Meyers Großem Konversationslexikon 6 Aufl Bd II, 708 u Bd II, 561, und in F r i c k s Physikalische Technik, 7 Aufl Braunschweig, Vieweg & Sohn (insbesondere Bd II (2, Tafel XVI und XVII))

3) R S c h e n c k, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Leipzig 1905, W Engelmann und C Bühner, Dissert. Marburg 1906

4) D. V o r l ä n d e r, Kristallinisch flüssige Substanzen, Stuttgart, F Enke, D V u H H a u s w a l d t, Nova acta, Halle 1909, 90, 107, vgl dazu O L e h m a n n, Ann d Physik, **25**, 852, 1908, 27, 1099, 1908 und Ber d Deutsch Chem Ges **41**, 3774, 1908

ger<sup>1)</sup>, P Gaubert<sup>2)</sup>, Frl. Ada Prins<sup>3)</sup> u. a. F Wallerant<sup>4)</sup>, der hervorragende Kristallograph der Pariser Universität schreibt „La découverte de M. Lehmann est certainement une des plus importantes du siècle dernier, ses conséquences sont nombreuses et de premier ordre et elles permettent en particulier de préciser nos connaissances sur la structure des corps cristallisés“

In dem ausgezeichneten großen Lehrbuch der Physik von O. D. Chwolson, des Physikers der Petersburger Universität ist in einem von einem Hauptvertreter der theoretischen Mechanik, Herrn F Cosserat, bearbeiteten Abschnitt der vor kurzem erschienenen französischen Ausgabe<sup>5)</sup> den flüssigen Kristallen — zum erstenmal in einem Lehrbuch der Physik — entsprechender Raum gewidmet und ihr optisches Verhalten durch Figuren erläutert Auch das vor kurzem erschienene Werk von Bouasse<sup>6)</sup> berücksichtigt die flüssigen Kristalle eingehend

Seitens verschiedener Vereine wurde ich veranlaßt, Vorträge über flüssige Kristalle zu halten und die Erscheinungen in natura zu demonstrieren, so für die deutsche physikalische Gesellschaft in Berlin<sup>7)</sup>, den physikalischen Verein in Frankfurt a M<sup>8)</sup>, die vereinigten chemischen Gesellschaften von Freiburg, Straßburg, Basel und Mulhausen, die chemische Gesellschaft in Breslau, die chemisch-physikalische und die mine-

1) F. M Jaeger, Abhandlungen in dem Ber d Akad der Wissensch in Amsterdam 1907.

2) P Gaubert, Compt rend 145, 722, 1907, 147, 498, 1908, 151, 532, 1910. Bull. soc franç min 32, Nr 3—4, 1909.

3) Ada Prins, Vloeiende Mengkristallen bij binaire Stelsels, Dissertation Amsterdam 1908, Zeitschr. f phys Chemie 57, 689, 1909

4) F Wallerant, Rivista di Scienza 1907, S 224 Siehe auch dessen Traité de Cristallographie, Paris et Liège 1909

5) O. D. Chwolson, Traité de physique II(4) Paris 1909, Hermann et fils, S. 886 u 937

6) H Bouasse, Cours de physique, Paris Delagrave, VI, 400—408, 1909

7) Siehe Verh. d d phys Ges 16, 72, 1900

8) Mittell. d Frankf. phys. Ver 1906/07, S 68



ralogisch-petrographische Gesellschaft in Wien<sup>1)</sup>, die Société Française de Physique in Paris<sup>2)</sup>, die Société Suisse de Physique in Genf<sup>3)</sup> u. a. stets mit dem Erfolge, daß jeder, welcher Gelegenheit hatte die Versuche zu sehen, sich davon überzeugete, die Erscheinungen konnten unmöglich anders gedeutet werden.

In neuester Zeit machen sich sogar Stimmen geltend, die glauben machen wollen, es handle sich um eine längst bekannte Sache, die ganz „selbstverständlich“ sei.<sup>4)</sup>

Die Sache ist tatsächlich ganz einfach, so einfach wie das bekannte „Ei des Kolumbus“. merkwürdig ist nur, daß trotzdem früher niemand die Möglichkeit der Existenz flüssiger Kristalle erwähnt hat und daß, nachdem dies von meiner Seite geschehen und zahlreiche Beweise für die wirkliche Existenz beigebracht waren, die Behauptung solcher Möglichkeit zwanzig Jahre hindurch als der Vernunft zuwiderlaufend bekämpft oder mindestens völlig ignoriert wurde, welches letzteres Verfahren natürlich von jedem nicht genau mit der Literatur Vertrauten so aufgefaßt wird, als seien (ihm nicht zugängliche) einwandfreie Widerlegungen vorhanden.

Richtig ist, daß schon vor 2500 Jahren der Philosoph Herakleitos den Ausspruch getan hat „Alles fließt“. Konnte man annehmen, er habe gewußt, was ein Kristall ist und er habe auch auf Grund von Beobachtungen bei Kristallen Beweise für seine Ansicht gefunden, so konnte man ihn als den Entdecker der flüssigen Kristalle betrachten. Das Wort Kristall, (*κρύσταλλος*) war zwar damals schon vorhanden, es bedeutete aber lediglich Eis und später alles durchsichtig Erstarrte (Bergkristall, Kristallglas). Viel später erst wurde der heutige klare Begriff eines Kristalls geschaffen.

1) Siehe Vierteljahrsber. d. Wien. Ver. z. Förderung d. physik. u. chem. Unterrichts, 12, 239, 1907.

2) Siehe Bulletins de la Soc. Fr. de Phys. 2. fasc. 1909 u. Journ. de phys. 8, 713, 1909.

3) Siehe Archives de scienc. phys. et nat. Genève 28, 205, 1909 u. Physik. Zeitschr. 10, 553, 1909.

4) Siehe z. B. P. Groth, Physik. Kristallographie 4. Aufl. Leipzig 1905, W. Voigt, Lehrb. d. Kristallphysik, Leipzig, Teubner 1910, S. 18.

## I. Was ist ein Kristall?

Die auffällige Eigentümlichkeit des Eises, welche zur Aufstellung des Kristallbegriffs geführt hat, ist seine Bildungsweise. Erstarrendes Wasser wird nicht gleichmäßig in seiner ganzen Masse fest wie etwa erstarrendes Harz oder Glas, das

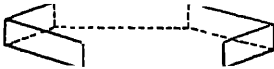


Fig 1.

Eis tritt vielmehr an getrennten Stellen in regelmäßigen Gestalten auf, normal in sechseckigen gleichseitigen Tafeln (Fig 1)<sup>1)</sup>, die an

Große und Masse immer mehr zunehmen, wachsen, wie ein Organismus wächst. Ähnliche Gebilde fand man vielfach im Mineralreich. Den in gleichseitig sechs-

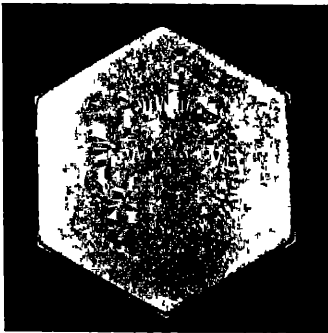


Fig 2

flächigen Prismen (Fig 3) mit pyramidaler Zuschärfung auftretenden Bergkristall hielt man deshalb früher für versteinertes Eis.

Als Hauptcharakteristikum eines Kristalls galt dementsprechend seit alter Zeit polyedrische Form<sup>2)</sup>.

Beraubt man den Kristall dieser Form, indem man ihn etwa zu einer Kugel schleift,

1) Fig 2 zeigt eine Photographie nach der Natur aus Wilson A. Bentley, Monthly Weather Review 1902, Plate IX, Fig 779, einen Schneekristall darstellend.

2) Zur Demonstration regelmäßiger Kristalle während ihrer Bildung benutze ich (nach einem Vorschlage von N O Witt) das  $\alpha$ -naphthylaminsulfosaure Natrium. Man zerdrückt einige

und laßt ihn sodann in seiner Mutterlauge weiterwachsen, so ergänzt er sich alsbald wieder zur Normalform, das Wachstum schreitet nach verschiedenen Richtungen mit verschiedener Geschwindigkeit fort (Fig 5), der Kristall erweist sich also anisotrop bezüglich des Wachstums. Dabei ist ganz gleichgültig, an welcher Stelle die Kugel aus dem Kristall herausgeschnitten wurde, es sind somit alle Punkte eines Kristalls gleichwertig und ebenso alle parallele Richtungen, ein Kristall ist demgemäß physikalisch und chemisch homogen

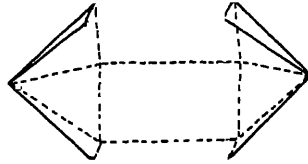


Fig 3



Fig 4

Meist zeigt sich Anisotropie auch bezüglich anderer Eigenschaften, insbesondere bezüglich der optischen. Bringt man z B wie Fig. 6 andeutet, zwei durchsichtige achsenparallele Turmalinplatten in gekreuzter Stellung hintereinander, so erscheint die

große klare Kristalle der Substanz (zu beziehen von E Merck in Darmstadt) auf einem Objektträger, gibt etwas Wasser hinzu, setzt ein flaches Uhrglas auf, die konkave Seite nach oben, erwärmt, bis nur noch vereinzelte Fragmente übrig sind und läßt dann unter dem Mikroskop abkühlen. Man sieht die Fragmente alsbald sich zu vollkommenen Kristallen (Fig 4) ergänzen, außerdem entstehen da und dort neue Kristalle in streng regelmäßiger Form (Tafeln von der Gestalt eines Rhombus).

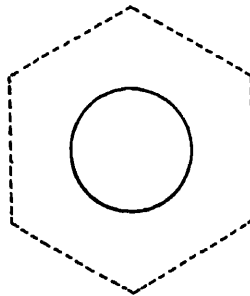


Fig 5

Kreuzungsstelle dunkel, das Licht, welches die erste Platte durchdrungen hat, kann nicht durch die zweite hindurch-

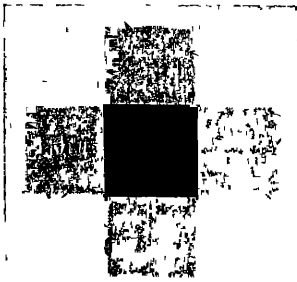


Fig 6

gehen, es ist polarisiert, der Turmalin ist dichroitisch. Dieser Dichroismus ermöglicht, selbst bei einer kreisrund zugeschliffenen Turmalinplatte deren Kristallnatur zu erkennen. Man braucht die Platte nur in polarisiertem Lichte, welches durch eine zweite (größere) Turmalinplatte oder besser mittelst eines Nicolschen Prismas erzeugt ist, zu drehen, dann zeigt sie, wie

Fig. 7 andeutet, bei jeder Drehung zweimaligen Wechsel von hell und dunkel oder Wechsel der Farbe. Eine isotrope, nicht kristallisierte farbige durchsichtige Platte zeigt solchen Farbenwechsel nicht. Das umgekehrte trifft freilich

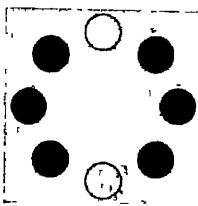


Fig 7

nicht zu, der Mangel von Dichroismus ist kein Beweis gegen die Kristallnatur, denn es gibt auch optisch isotrope Kristalle, z B diejenigen des regularen Systems<sup>1)</sup>

Bringt man eine optisch anisotrope Kristallplatte zwischen gekreuzte Turmalinplatten oder gekreuzte Nicolsche Prismen, so erscheint sie im allgemeinen hell. Bei jeder ganzen Drehung wird sie, wie Fig 8 zeigt, viermal hell und dunkel. Sehr dünne Platten zeigen dabei bunte Farben, welche an den Farbenschilder der Seifenblasen erinnern und auch gleiche Ursache haben. Jeder durchgehende Lichtstrahl spaltet sich nämlich im allge-

1) Zur Demonstration des Dichroismus unter dem Mikroskop verwende ich gewöhnlich Metanitroparatoluidin. Die gelben Kristalle erscheinen beim Drehen in polarisiertem Licht abwechselnd blaßgelb und dunkelbraungelb (vgl. O. Lehmann, die scheinbar lebenden Kristalle, Erlangen a. N. 1907, J. F. Schreiber, S. 11, Fig. 9).

meinen in zwei Strahlen, die mit verschiedener Geschwindigkeit den Kristall durchdringen, er wird d o p p e l t g e b r o c h e n. Je nach der Dicke der Platte erhalten die Strahlen einen mehr oder minder großen Gangunterschied und können sich deshalb bei der Wiedervereinigung beim Austritt durch I n t e r f e r e n z auslöschen oder verstärken. Die A u s l ö s c h u n g s - r i c h t u n g e n, d. h. die Richtungen der Schwingungs- oder der Polarisationssebene des Lichtes im Falle der Dunkelstellung, sind die Richtungen im Kristall, in welchen Lichtschwingungen stattfinden können, so daß die aus dem ersten Nicolschen Prisma, dem Polarisator, kommenden Strahlen die Platte unverändert durchsetzen und von dem zweiten, dem Analysator, ausgelöscht werden. Man nennt deshalb die A u s l ö s c h u n g s r i c h t u n g e n der Platte auch kurz deren Schwingungsrichtungen<sup>1)</sup>.

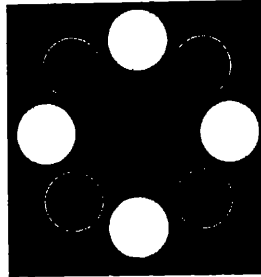


Fig 8.

Auch Dichroismus und Doppelbrechung sind in der ganzen Ausdehnung einer einheitlichen Kristallplatte dieselben und parallele Richtungen erweisen sich wie beim Wachstum gleichwertig. Das gleiche gilt für alle andern Eigenschaften, welche von der Richtung abhängen (die sog. v e k t o r i e l l e n Eigenschaften), wie beispielsweise bezüglich der Elastizität, der Härte, Spaltbarkeit usw. Natürlich erfordert die Feststellung einer bestimmten Richtung im Körper, wenigstens wie man bisher allgemein als selbstverständlich angenommen hat, mit Notwendigkeit, der Körper sei fest.

Alle diese Erfahrungstatsachen werden deshalb zusammengefaßt durch die Definition „Ein Kristall ist ein homogener anisotroper fester Körper“.

1) Zur Demonstration des Verhaltens der Kristalle zwischen gekreuzten Nicols dient zweckmäßig das vorige Präparat (naphthionsaures Natrium). Beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols werden die Kristalle abwechselnd hell (falls hinreichend dünn, farbig) und dunkel.

## II. Wie erklärt sich die Anisotropie?

Zweck der physikalischen Untersuchungen ist die Erklärung der Erscheinungen. Wir sind sicher, die richtige Erklärung gefunden zu haben, wenn uns dieselbe in den Stand setzt, alles, was tatsächlich geschieht, genau voraus zu berechnen, so etwa wie der Astronom eine kommende Mond- oder Sonnenfinsternis berechnet. Sowie nun bei einer solchen astronomischen Berechnung bekannt sein muß, welche Körper in Betracht kommen, gleichgültig, ob sie sichtbar sind oder nicht, genügt es zur Erklärung der Selbstgestaltung der Materie, wie sie im Wachstum der Kristalle sich vollzieht, keineswegs, die Dimensionen und Winkel der Kristalle auszumessen, was natürlich Grundlage jeder Berechnung ist (sowie auch der Astronom nur auf Grund genauer Bestimmung der Bahnelemente der Himmelskörper eine Berechnung durchführen kann), wir müssen vielmehr wissen, welches die kleinen unsichtbaren Körperchen, die Moleküle sind, die sich zum Kristall zusammenlagern und welches die Gesetze ihrer Bewegung oder welches die Kräfte, die sie aufeinander ausüben<sup>1)</sup>.

Nach G. Kirchhoff sollte die Aufgabe der Physik lediglich eine exakte Beschreibung der Tatsachen sein und vielfach betrachtet man die Annahme der Existenz von Molekülen als eine unsichere Hypothese, die zu vermeiden wäre. Es handelt sich aber nicht um eine unsichere Hypothese, sondern lediglich um ein Gleichnis, vorausgesetzt, daß wir uns so ausdrücken, die Kristalle verhalten sich so, wie wenn sie aus

1) Siehe O. Lehmann, Über die Teilbarkeit der Körper, Natur 1889, Nr. 32, J. Frick, Physik Technik, 7. Aufl., Bd. I (2), S. 739, J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik, Leipzig 1910.

Molekülen bestanden. Das Gleichnis dient lediglich dazu, die Beschreibung zu ermöglichen, denn ohne dieses Gleichnis ist auch die einfache, auf Erklärung verzichtende Beschreibung der Erscheinungen (wie z. B. der Erzeugung der Substanzen auf chemischem Wege, der Lösung und Ausscheidung eines Körpers) ganz unmöglich. Man mußte geradezu unendlich viele neue Worte erfinden, um sie möglich zu machen, was selbstverständlich ausgeschlossen ist<sup>1)</sup>. Dazu kommt die erfahrungsmaße Unmöglichkeit beliebig weitgehender Teilung der Körper. Die Dicke dünner Ölschichten auf Wasser, dünner elektrolytischer Niederschläge auf Metallplatten usw. kann nicht unter ein Millionstel Millimeter herabgebracht werden.

Zahllose Beobachtungen und präzise Messungen ließen nun übereinstimmend in der bunten Mannigfaltigkeit der tatsächlich auftretenden Kristallformen und Strukturen eine einfache Regel erkennen. Kristalle, die sich ungestört ausbilden konnten, die nicht verletzt worden waren (wie etwa ein zum Brillanten geschliffener Diamant), die auch keinem Zwange ausgesetzt sind (wie z. B. ein zum Lampenzylinder gebogenes, zusammengeknietes Glimmerblatt), sind stets von ebenen Flächen begrenzt, also niemals Kugeln, Ellipsoide, Zylinder, Ringe usw. Formen wie sie Fig. 9 zeigt, kommen nicht vor. Aber nicht einmal alle ebenflächigen Polyeder, selbst nicht alle regelmaßeigenen, sind mögliche Kristallformen. Ein Ikosaeder (begrenzt von 20 gleichseitigen Dreiecken), eine gleichseitig 7-flächige Pyramide mit Basis, eine gleichseitig 5-flächige Doppelpyramide, ein Prisma mit gleichseitigen Sterndreiecken als Basis usw. (Fig. 10) werden

1) Wir können nur derartige Wirkungen „begreifen“, die wir wenigstens in Gedanken durch unseren eigenen Willen und unsere eigene Kraft hervorrufen können. Wer ohne Kenntnis des Schmiedehandwerks einem Schmied bei der Arbeit zusieht, wird dessen Tätigkeit erst dann begriffen haben, wenn er sich im Geiste an dessen Stelle versetzen und durch die eigene Muskelkraft das Eisen in gleicher Weise zu formen vermag. Siehe O. Lehmann, Molekularphysik, II, 341, 1889.

niemals als Formen von Kristallen beobachtet. Letztere genügen im Gegenteil stets einer Regel, welche man das „Gesetz der Rationalität der Indizes“ nennt

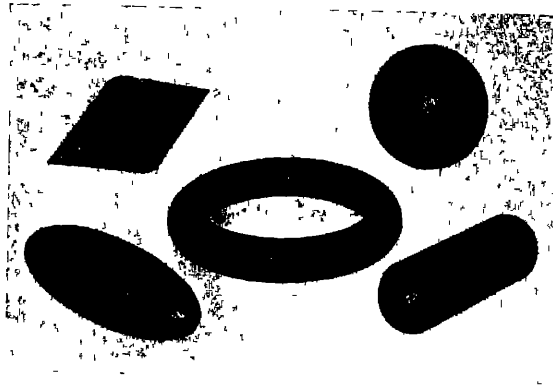


Fig 9

Am anschaulichsten kommt dessen Inhalt zum Ausdruck, wenn man untersucht, welche Strukturen derartigen Formen entsprechen konnten

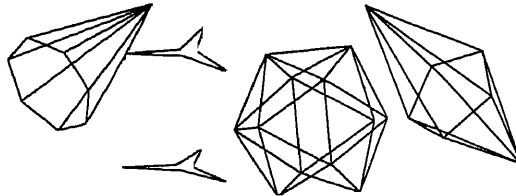


Fig 10

Bereits Rob Hooke<sup>1)</sup> suchte in dieser Absicht Kristallformen von Alaun und Stemsalz einfach durch Aufeinanderhaufen von Kugeln nachzuahmen. Fig 11 zeigt eine solche schematische Darstellung nach Seeber<sup>2)</sup> Huygens<sup>3)</sup>

1) Rob Hooke, Micrographia, London 1667

2) Seeber, Gilberts Ann d Phys 76, 229, 1824

3) Huygens, Traité de la lumière, 1690, S 92



verwandte zur Darstellung der Struktur nicht regularer Kristalle ellipsoidische Moleküle K Fuchs<sup>1)</sup>, welcher später jene Idee näher prüfte, kam zu dem Ergebnis „Die dreiaxigen Kristallsysteme lassen sich zwanglos durch die Annahme erklären, daß in einem Kristall ellipsoide Moleküle tetraedrisch gelagert sind. Hierbei resultiert das tetragonale System aus einachsigen Ellipsoiden (Kugeln), das quadratische System aus zweiachsigen Ellipsoiden (Rotationsellipsoiden), das monokline und trikline System aus dreiaxigen (allge-

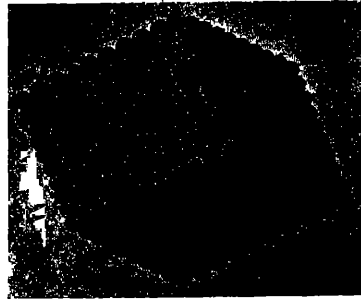


Fig 11

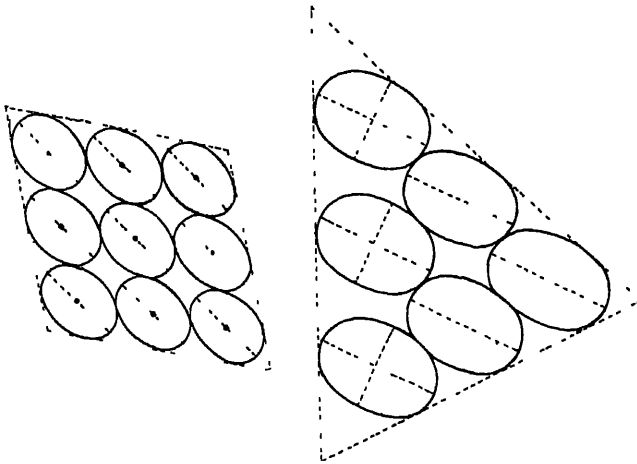


Fig 12

meinen) Ellipsoiden (Fig 12). Das monokline System kann man aus dem rhombischen dadurch ableiten, daß man die

1) K Fuchs, Exners Rep 25, 211, 1895

Moleküle in einer senkrechten Achsenebene dreht, das triklin aber dadurch, daß man sie auch noch in der horizontalen Achsenebene dreht“

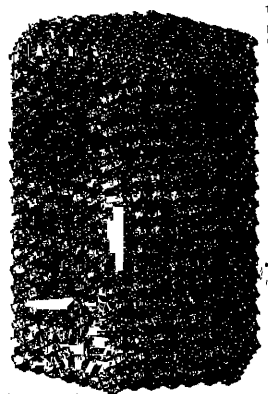


Fig 13.

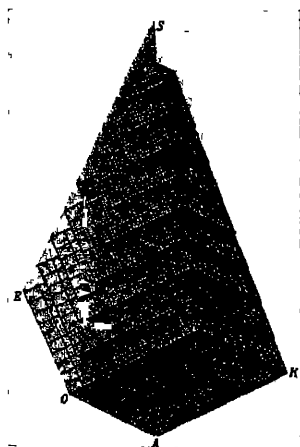


Fig 14

Wie durch molekulare (also unsichtbar feine) Treppenburgbildung Flächen von verschiedener Neigung entstehen können,

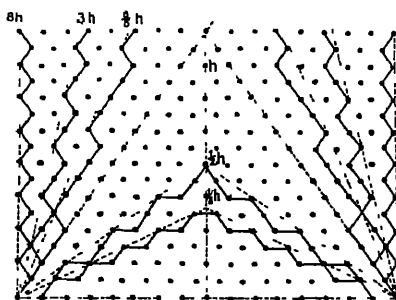


Fig 15

welche dem oben erwähnten Gesetz der Rationalität der Indizes genügen, d h Abschnitte auf den Achsen erzeugen, die in einfachem Zahlenverhältnis stehen, erkannte zuerst H a u y <sup>1)</sup>, ausgehend von der Spaltbarkeit (von Kalkspat), denn wie die Fig 13 u 14

(nach Seeber 1 c) andeuten, mußte sich jede Form aus Spaltungsstücken gleicher Größe aufbauen lassen (Fig 15

<sup>1)</sup> R J H a u y, *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*, Paris 1784

nach Fuchs) Bravais<sup>1)</sup> und Frankenheim<sup>2)</sup> erweiterten diese Theorie zur „Raumgittertheorie“. Bereits Hessel<sup>3)</sup> war auf Grund der Haüy'schen

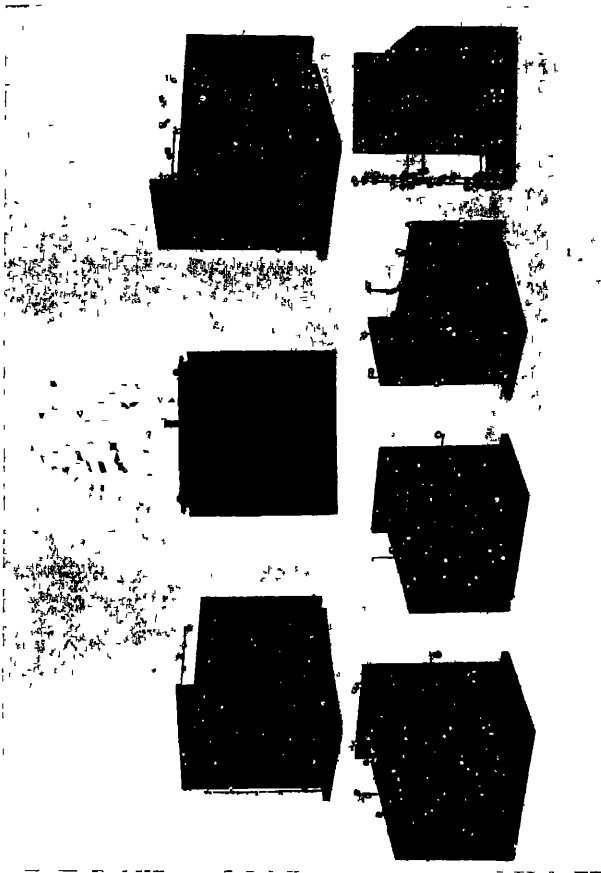


Fig 16

Resultate zur Erkenntnis gelangt, die Kristallformen mußten sich nach ihrer Symmetrie in 32 Gruppen entsprechend

1) A. Bravais, Compt rend 28—29, 1849

2) M. L. Frankenheim, Pogg Ann 97, 337, 1856.

3) J. Fr Ch Hessel, Krystallometrie, Leipzig 1831

7 Systemen zusammenstellen lassen. Sohncke<sup>1)</sup>, Schönflies<sup>2)</sup> und Fedorow<sup>3)</sup> haben sodann diese Untersuchungen wesentlich erweitert, indem sie nicht wie Hauy und Bravais die Moleküle als symmetrisch annahmen. Hierdurch ergibt sich natürlich eine Menge weiterer regelmäßiger Anordnungen (im ganzen 65) (Fig 16), die sich aber sämtlich in die bekannten 7 Systeme einreihen lassen. Auch diese erweiterte Theorie setzt also Homogenität als notwendiges Attribut eines Kristalls voraus, wenn sie dieselbe auch mit Rücksicht auf die mögliche Konstitution aus unsymmetrischen Molekülen etwas anders definiert als die einfache Raumgittertheorie von Bravais<sup>4)</sup>.

Bezüglich der Kräfte, welche die Moleküle veranlassen, sich zum Raumgitter zu ordnen, schreibt G Wyrouboff<sup>5)</sup>, wie schon früher Bravais<sup>6)</sup> „Il (le réseau) est le résultat de deux sortes d'actions, qu'il faut distinguer soigneusement action de direction et action de cohésion. Il faut, en effet, pour qu'un réseau puisse exister, que les particules cristallines s'orientent parallèlement à leurs éléments de symétrie, et qu'elles soient en équilibre entre elles en vertu de leurs attractions mutuelles. Sans cette double condition, aucun cristal n'est possible, car un cristal est caractérisé par l'existence de plans qui le limitent, et les plans ne sont possibles que si la structure est réticulaire“

1) L Sohncke, Entwicklung einer Theorie der Kristallstruktur Leipzig 1879 u Wied. Ann 16, 489, 1882 (Fig 16 zeigt einige Modelle nach Sohncke).

2) A Schönflies, Kristallsysteme und Kristallstruktur, Leipzig 1891.

3) T Fedorow, Zeitschr. z Kristallogr 24, 1895, 36, 1902

4) Siehe auch G Linck, Grundriß der Kristallographie, Jena 1908, Fischer P v Groth, Physikalische Kristallographie, 4 Aufl Leipzig 1905, W. Engelmann, S 277 u ff und 332, C M Viola, Grundzüge d Kristallographie, Leipzig 1904, W Engelmann

5) G Wyrouboff, Revue générale des Sciences 17, 1057, 1906

6) M A Bravais, Etude cristallographique II, 195 (présentée à l'Académie des Sciences le 6 août 1849).

### III. Die molekulare Richtkraft.

Die Wirkung einer Kraft läßt sich durch eine andere Kraft kompensieren oder storen nach dem Prinzip der Superposition, welchem zufolge jede der beiden Kräfte so wirkt, wie wenn die andere nicht vorhanden wäre. Tatsächlich können wir durch äußere Kräfte den Zusammenhang der Moleküle aufheben oder ihre Anordnung storen, den Kristall deformieren. Ohne die Annahme von Molekülen und von Kräften, welche dieselben ausüben, vermögen wir dagegen die Deformation nicht zu begreifen<sup>1)</sup>

Die Tätigkeit eines Hafners, der einen Topf formt, ist für uns verständlich, weil wir uns im Geiste an Stelle des Hafners versetzen und den Topf durch unsere eigene Muskelkraft formen

1) Versuche der Aufstellung einer Elastizitätstheorie vom Standpunkt der Hypothese aus, die Materie erfülle den Raum kontinuierlich, stoßen auf die Schwierigkeit, daß sich die komplizierteren Erscheinungen z. B. Drillung von Kristallen durch Zug, Winkeländerung durch allseitige Kompression, künstliche Zwillingsbildung usw. auf solche Weise nicht beschreiben lassen. Existieren die Moleküle wirklich, so wird die Kraft, welche eine bestimmte Deformation hervorruft, durch einen komplizierten mathematischen Ausdruck gegeben sein, das einfache Hooke'sche Gesetz „ut tensio sic vis“ wird höchstens in Spezialfällen und auch hier nur für unendlich kleine Verschiebungen und nur annähernd gelten können. Derartige Versuche zur Gewinnung von Formeln wären also etwa vergleichbar dem Aufsuchen einer Beziehung zwischen dem Benzinverbrauch eines Automobils und dessen Bewegungszustand ohne jede Kenntnis des treibenden Mechanismus. Vom Wert waren sie nur, wenn sie ein streng gültiges allgemeines Gesetz ergeben würden, wie im Falle der Gravitationserscheinungen. Siehe auch Lord Kelvin, Vorlesungen über Molekulardynamik und die Theorie des Lichtes, deutsch von Weinstein, Leipzig, Teubner 1909

können Das Verhalten des Lehms zu verstehen, ist schwieriger, denn wir können uns nicht ohne weiteres an seine Stelle gesetzt denken und sein Verhalten nachahmen Unser Leib kann nicht in beliebige Form gebracht werden, unser „Ich“ ist nicht teilbar und nicht mit anderen verschweißbar Die Schwierigkeit verschwindet aber, wenn wir den Lehm unter dem Mikroskop beobachten, wo er sich als aus kleinen Partikelchen zusammengesetzt erweist, die beim Formen dem Drucke nachgeben, wie etwa

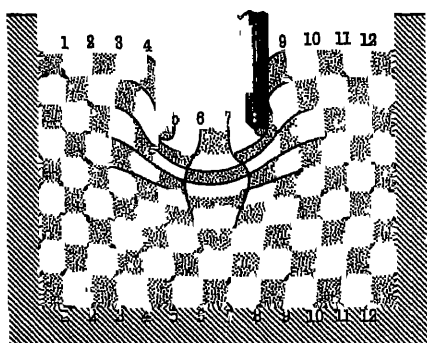


Fig 17

die Schafe einer Herde, wenn der Hund des Schafers sie zusammen-drängt An Stelle jedes solchen Teilchens können wir unser Ich gesetzt denken und seine Bewegungen nachahmen! Diese sind zufälliger Art, aber wegen der großen Zahl stellt sich doch eine Regelmäßigkeit ein, die am

besten zum Ausdruck kommt, wenn wir den Lehm etwa aus roten und aus gelben Würfeln zusammengesetzt denken, die Verzerrung dieser Würfel (Fig 17) ergibt eine deutliche Übersicht über eintretende Stromungen der Masse Nun gibt es sehr viele bildsame Körper, wie Pech, weiches Glas, weicher Zucker, wie ihn der Zuckerbäcker verarbeitet, welche auch unter dem stärksten Mikroskop betrachtet, nicht aus Partikelchen zusammengesetzt erscheinen Tragen wir aber eine aus quadratischen oder kubischen Maschen bestehende Zeichnung ein, so erleiden die Maschen bei der Formänderung ganz dieselbe Verzerrung wie bei dem Lehm, so daß wir sagen können, die Masse verhält sich genau so, „als ob“ sie aus Partikelchen, Molekullen, bestände Diese Ausdrucksweise ist ein Gleichnis, dessen Zuziehung um so weniger beanstandet werden kann, als allgemein fast alle sprachlichen Bezeichnungen und

Ausdrucksweisen auf Vergleichen und Gleichnissen beruhen<sup>1)</sup>

Weil uns unser Ich als etwas Unveränderliches erscheint, sind wir zunächst geneigt, uns die Moleküle als unveränderliche, starre Gebilde vorzustellen

Die Möglichkeit der Gestaltänderung eines Körpers, vorerst der elastischen, konnte dann dadurch bedingt erachtet werden, daß diese starren Moleküle durch Gelenke miteinander verbunden sind, wie etwa die Stäbchen einer „Nürnberger Scheere“ Fig 18

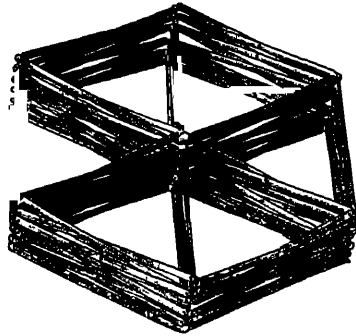


Fig 18

zeigt eine solche im geschlossenen, Fig 19 im ausgezogenen Zustand. Man konnte sich eine große Mannigfaltigkeit solcher Modelle kon-

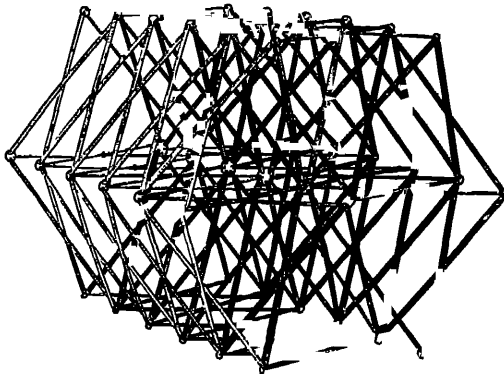


Fig 19

struieren, keines wäre aber geeignet die Existenz isotroper, sowie plastischer Körper zu erklären, selbst wenn wir zur Er-

1) Siehe auch Fr Mauthner, Beiträge zu einer Kritik der Sprache, 2 Aufl Stuttgart u Berlin 1906, Cotta.

klärung der molekularen Kräfte noch passende Spiralfedern, elastische Blasen usw. einfügen wurden

Ein Modell, welches auf den ersten Blick geeignet erscheint, wenigstens die elastischen Formänderungen verständlich zu machen, ist in Fig. 20 dargestellt. Die Zentren der Moleküle sind hier durch Spiralfedern verbunden, entsprechend

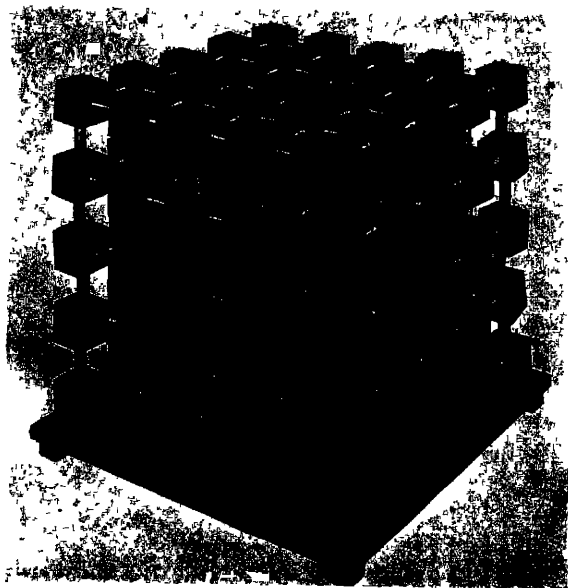


Fig. 20.

einem stabilen Gleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften. Die zusammenziehende Kraft einer Spiralfeder wird um so größer, je mehr der Abstand der Teilchen wächst, so daß schließlich jede deh nende Kraft, welche kleiner als die Kohäsion ist, kompensiert wird <sup>1)</sup>

1) Durch Annahme absolut starrer Moleküle, welche keine Kräfte aufeinander ausüben, ließe sich das Auftreten von Zugspannungen nicht erklären



Tauchen wir einen Stab ins Wasser, so weichen die Moleküle aus. Warum? Nicht weil sie sich berühren wie die Partikelchen des Lehms, was ausgeschlossen ist, da das Wasser beim Kühlen sich zusammenzieht (und ebenso bei Druck), so daß Zwischenräume zwischen den Teilchen angenommen werden müssen, sondern deshalb, weil sich die Moleküle, wie aus den Erscheinungen der Wärme, der Diffusion, der Brown'schen Bewegung usw. hervorgeht, in äußerst lebhafter wimmeln-der Bewegung befinden. Ihre Geschwindigkeit muß, um die Erscheinung zu erklären, etwa von der Ordnung der von Flintenkugeln angenommen werden, und ihre Größe etwas weniger als ein Milliontel Millimeter, ihre Zahl in der Raumeinheit ganz enorm groß. Warum vermag nun ein Wassertropfen trotz dieses Bewegungszustandes zu bestehen? Warum fliegen die Teilchen nicht auseinander? Augenscheinlich, weil Attraktionskraft zwischen ihnen vorhanden ist, welche sie zusammenzieht und das Expansionsbestreben gerade kompensiert.

Solches Gleichgewicht ist aber nur möglich, wenn die Attraktionskraft mit zunehmendem Abstand der Teilchen zunimmt<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Leipzig 1881, Barth, und mit ihm alle Lehrbücher der Physik und Spezialwerke, wie z. B. J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung, Braunschweig 1907, machen die entgegengesetzte Annahme. Van der Waals (a. a. O., S. 9) sagt geradezu: „Wir können als bewiesen annehmen, daß die molekulare Kraft nur auf sehr geringe Abstände sich bemerkbar macht, oder daß sie bei Vergrößerung des Abstandes der Teilchen so schnell abnimmt, daß sie auf meßbare Entfernungen unmerkbar wird“. An späterer Stelle (S. 60) wird allerdings gesagt, die Anziehung zwischen zwei Portionen der Materie müsse der Dichte einer jeden proportional sein, wie sich ja aus dem Gesetze der Superposition der Kräfte von selbst ergibt, die Attraktionskraft müsse also wachsen proportional dem Quadrat der Dichte oder umgekehrt proportional dem Quadrat des spezifischen Volumens  $v$ , sie sei  $= \frac{a}{v^2}$ . Hier wird also im Gegensatz zu obigem ohne weiteres angenommen, die Kraft zwischen zwei Molekülen ändere sich mit deren Abstand gar nicht, denn es wird keine Voraussetzung über

Die bekannten Kräfte, wie Gravitation, elektrische, magnetische Kraft, verhalten sich umgekehrt Eine ähnliche Wir-

---

solche Änderung in die Rechnung eingeführt Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Leipzig 1898, Ambr Barth, Bd II, S 176, äußert sich „Derselbe (van der Waals) macht die . Annahme, daß die Anziehungskraft der Moleküle mit wachsender Entfernung denselben so langsam abnimmt, daß sie innerhalb Entfernungen, die groß gegen den durchschnittlichen Abstand zweier Nachbarmoleküle sind, noch nahe konstant ist, niemals ausdrücklich und hält ein solches Wirkungsgesetz auch nicht für wahrscheinlich, doch konnte ich ohne diese Annahme nicht zu einer exakten Begründung seiner Zustandsgleichung gelangen“ Diese Zustandsgleichung kann aber nach dem was weiter unten über die Verschiedenheit der Flüssigkeits- und Dampfmoleküle gesagt wird, wohl überhaupt nicht zutreffend sein, wie sich auch tatsächlich eine befriedigende Übereinstimmung mit den Beobachtungen nicht ergeben hat

Ersetzt man, wie bei Fig 20, die Molekularkräfte durch Spiralfedern, welche die Hälfte der Moleküle verbinden und denkt sich die andere Hälfte frei beweglich dazwischen hin- und herschießend, so kann Gleichgewicht nur eintreten, wenn die Spannung der Federn mit der Dehnung, d h dem Molekularabstand zunimmt, vorausgesetzt, daß die kinetische Energie der bewegten Moleküle sich nicht mit dem Abstand ändert, sondern nur der absoluten Temperatur proportional ist Der öfters beigezogene Vergleich mit der Bewegung des Mondes um die Erde ist, obschon es sich ebenfalls um eine Art Gleichgewicht zwischen einer wahren Kraft (der Gravitation) und einer Trägheitskraft handelt, irreführend, da hier die kinetische Energie sich mit dem Abstand ändert (Vgl Fric k - L e h m a n n, Physikal Technik, 7 Aufl, Bd I (2), S 665 u O L e h m a n n, Ann d Phys 20, 77, 1906) Würde man z B die Geschwindigkeit des Mondes etwas erhöhen, so würde sich die Kreisbahn in eine Ellipse verwandeln, würde man sie vermindern, so entstände ebenfalls eine Ellipse, deren große Achse senkrecht zu der der vorigen ist Aber der Mond besitzt potentielle Energie und seine Bewegungsenergie wird größer, wenn sich die potentielle Energie verkleinert und umgekehrt

Bei den Wassermolekülen kompensieren sich Verlust und Gewinn an potentieller Energie zwischen je zwei Zusammenstoßen eines Moleküls, die Bewegungsgeschwindigkeit, welche maßgebend ist für die Stoßkraft, bleibt konstant und hängt nur von der Temperatur ab Volumvergrößerung des Komplexes ohne Wärmezufuhr durch eine äußere

kung heiße sich aber vielleicht erzielen durch elektrische Ströme, speziell durch Elektronen, welche in knotenformig verschlungenen Bahnen in den Molekulan kreisen<sup>1)</sup>, auf deren Existenz beispielsweise auch die von L e n a r d<sup>2)</sup> untersuchte Absorption der Kathodenstrahlen hinweist. Doch bleibt es sich gleich, welches die Natur der Kräfte ist. Wir brauchen zur Beschreibung nur deren Wirkungsgesetz zu kennen.

Es ist klar, daß zum Zusammendrücken des Wassers Kraft aufgewendet werden muß, weil durch Verminderung der Abstände die Attraktion geringer, somit die Expansivkraft vorherrschend wird; Erwärmung muß umgekehrt das Volumen vergrößern, weil die Bewegungsgeschwindigkeit, somit die Expansivkraft der Teilchen verstärkt wird, also der Abstand der Moleküle zunehmen muß, bis deren Attraktion entsprechend zugenommen hat.

In einem homogenen Körper wie ein solcher das Wasser ist, sind die von der einen Seite auf ein Molekül wirkenden Kräfte im Mittel ebenso groß, wie die von der andern Seite wirkenden, heben sich also auf, so daß das Molekül ohne Arbeitsleistung verschoben werden kann. Wegen seines Bewegungszustandes wird es sich wirklich beständig verschieben

Kraft wird (von etwaiger Änderung der Moleküle selbst abgesehen) infolge ähnlicher Umwandlung von kinetischer in potentielle Energie wie beim Mond Abkühlung zur Folge haben. Erwärmt man nun aber wieder bis auf die Anfangstemperatur, so ist auch die anfängliche Molekulargeschwindigkeit wieder hergestellt, Gleichgewicht also nur möglich, wenn die Attraktionskraft annähernd um den Betrag der äußeren Kraft gewachsen ist. Allerdings ändert sich die Expansivkraft umgekehrt proportional dem Volumen, die Änderung vermag aber nicht ein so starkes Überwiegen einer mit der Entfernung abnehmend gedachten Attraktion zu veranlassen, daß dadurch deren Gleichgewicht mit der äußeren Kraft erklärt werden könnte.

1) Siehe Schlußkapitel u. O. L e h m a n n, Physik Zeitschr. 10, 559, 1909.

2) P. L e n a r d, Über Kathodenstrahlen, Leipzig 1906, Ambr. Barth, S. 36, J. S t a r k, Prinzipien der Atomdynamik, Leipzig 1910.

Bestanden also nur derartige Anziehungskräfte, so wäre jeder Körper flüssig, es wäre keine elastische Verschiebung möglich, sofern nicht etwa durch diese Verschiebung (d. h. durch die Störung der Homogenität) die Gleichheit der entgegengesetzten Kräfte aufgehoben wird. Letzteres ist wenig wahrscheinlich, da durch die elastische Verschiebung die mittleren Abstände der Moleküle nur äußerst wenig geändert werden.

Die auf Änderung des Abstandes der Moleküle beruhende Volumelastizität (richtiger Kompressibilität), ist schon deshalb prinzipiell von der Verschiebungselastizität verschieden, weil es für sie keine Elastizitätsgrenze gibt und die Kompressionsarbeit vollständig in Wärme umgesetzt wird, während bei elastischer Verschiebung potentielle Energie elastischer Spannung auftritt.

Nehmen wir einen einfachen Fall, etwa die Torsion einer großen Platte, in deren Mitte eine dort befestigte Achse gedreht wird. Die Teilchen verschieben sich dann in konzentrischen Kreisen um diese Achse. Warum brauchen wir eine Kraft zur Drehung der Achse? Es gibt anscheinend zwei Gründe. einerseits wandern in die zunächst bewegten Schichten bestandig Teilchen aus weniger schnell bewegten Schichten hinein und verursachen einen Widerstand, ähnlich wie wenn etwa in einen fahrenden Straßenbahnwagen fortwährend Personen hineinspringen, andernteils erfolgt aber auch eine Verschiebung der Teilchen derart, daß sich ein aus Radialen und konzentrischen Kreisen bestehendes Netz so verzerrt, daß die radialen Linien schief werden und jedes kleine Quadrat des Netzes die Form eines Rhombus annimmt (Fig. 21). In der längeren Diagonale wird der Abstand der Teilchen größer, somit die Attraktionskraft verstärkt, in der kleineren Diagonale tritt (ähnlich wie bei der Nürnberger Schere) Verminderung des Abstandes, somit eine Vergrößerung der Expansivkraft ein, und diesen beiden überschüssigen Kräften muß die tordierende Kraft das Gleichgewicht halten. Nähere Überlegung läßt aber leicht erkennen, daß die Konstruktion, somit auch die Betrachtung, nur für unendliche kleine Torsion durchführbar ist.

Denkt man sich in eines der Quadrate einen dessen Seiten berührenden Kreis einbeschrieben, so verzerrt sich derselbe bei der Torsion zur Ellipse. Deren Achsen, welche, unendlich kleine Torsion angenommen, mit den Diagonalen der Quadrate übereinstimmen, stellen die Hauptdilatationen, sowie die Richtungen der Hauptspannungen dar. Sie schließen sich, wie Fig. 21 zeigt, zu zwei Scharen unter rechten Winkeln sich durchkreuzender (für kleine Torsion gleichgeformter) Spiralen zusammen, die eine den Zug-, die andere den Druckspannungen entsprechend.

Halt man die Achse fest, so tritt allmählich Erschlaffung (Relaxation) der Spannungen ein, wenn der Körper flüssig ist, weil die Moleküle beständig von Ort zu Ort wandern. Die entstandenen Verzerrungen bleiben dabei unverändert, so daß man in der angedeuteten Weise aus dem Verlaufe der Hauptdilatationsrichtungen bei einer Flüssigkeit die Richtung der Hauptspannungen für einen festen, elastischen Körper finden kann, falls man sich auf unendlich kleine Torsion beschränkt. Bleibt die drillende Kraft konstant, so nimmt die Torsion (Verschiebung) mit der Zeit zu, der Stoff fließt und zwar in Richtungen unter  $45^\circ$  gegen die Hauptspannungsrichtungen, also in konzentrischen Kreisen. Durch Zusammenstauchen langs der Druckrichtungen bilden sich zuweilen, z. B. bei Marineleim, feine Faltelungen der Oberfläche, wobei natur-

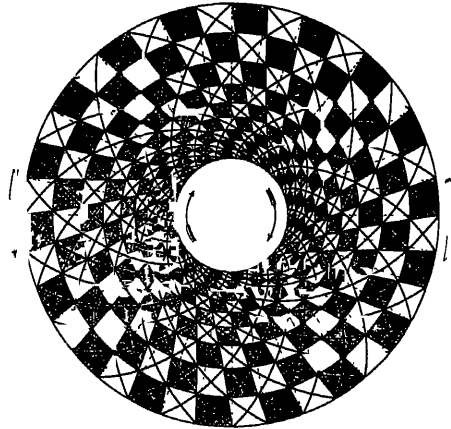


Fig. 21

lich die Langsrichtung der Falten mit der Hauptzugspannungsrichtung übereinstimmt, so daß man hiernach auch bei beliebig starker Torsion deren Richtung jederzeit erkennen kann. In Fig 22 ist die Faltelung durch Schraffierung angedeutet<sup>1)</sup> Sie verläuft fast überall unter  $45^\circ$  gegen die konzentrischen Kreise, d. h. gegen die Flußrichtungen. Diese Flußrichtungen sind unabhängig von der Substanz und identisch mit den Stromlinien im Falle einer Flüssigkeit, bei welcher die Torsion beliebig

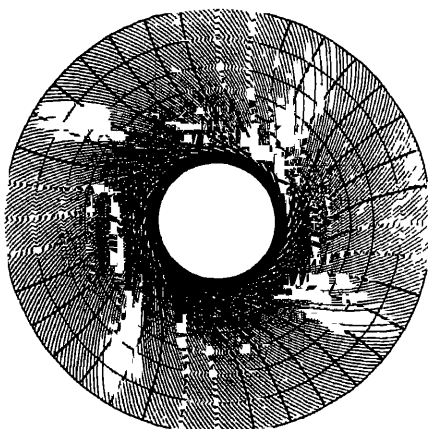


Fig. 22

weit getrieben werden kann, ohne Änderung des Volumens, somit des mittleren Abstandes der Moleküle. Zwischen solcher weitgehender Torsion und unendlich kleiner gibt es nun aber eine stetige Reihe von Übergängen. Somit kann die geweckte elastische Kraft nicht auf Änderung des Abstandes der Moleküle beruhen, sondern sie muß

sich ergeben durch die Diehung derselben als Resultante der molekularen Richtkräfte<sup>2)</sup>

Frankenheim<sup>3)</sup> schreibt „Es ist bekannt, daß sich Quecksilber in Röhren mehrere Fuß hoch über seinem Spiegel

1) Die Marneleimschicht ruhte auf einer Schicht Quecksilber

2) Auf die Notwendigkeit der Annahme richtender Molekularkräfte zur Erklärung der Elastizitätserscheinungen wurde bereits hingewiesen von S. D. Poisson, *Mém. d'Acad.* 18, 3, 1842 (vgl. auch Beckenkamp, *Zeitschr. f. Krist.* 39, 425, 1904), M. A. Bravais, *Etude cristallographique* II 195 (présentée à l'Académie des Sciences le 6 août 1849), Fr. Neumann u. W. Voigt (Rapport présenté au Congrès international de Physique, Paris I, 277, 1900)

3) M. L. Frankenheim, *Journ. f. prakt. Chem.* 54, 233, 1851

erhalten kann, und Berthelot hat Säulen flüssiger Körper sogar einer Dehnung von 150 Atm. unterworfen, ohne sie zu zerreißen. Der Unterschied der festen und flüssigen Körper beruht also nicht auf der Größe der bei der Annäherung oder Entfernung und bei der Trennung tätigen Molekularkräfte, d. h. auf den in der Richtung der Verbindungslinie der Teile wirkenden Kräften, sondern ausschließlich auf dem Widerstande, welcher bei einer Verschiebung oder Drehung der Teile perpendicular auf jene Linie eintritt. Daß flüssige Körper diesen Widerstand nicht leisten, ist natürlich. Ebenso leicht ist es andererseits, die Ursache anzugeben, welche diesen Widerstand bei kristallisierten Körpern hervorbringt. Die Teile sind hier nur bei einer solchen Lage im stabilen Gleichgewichte, wo jedes Teilchen dem andern

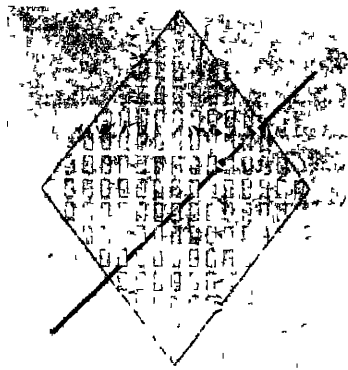


Fig 23

die entsprechende Seite zukehrt. Die Drehung eines Teilchens setzt aber sogleich Seiten von ungleicher Tätigkeit einander entgegen und stört das Gleichgewicht, welches sich durch die Rückkehr in die frühere Lage wiederherzustellen sucht. Kann man die Wirkungssphäre eines flüssigen Teilchens mit einer Kugel vergleichen, so wird die eines Teilchens im Kristall einem Ellipsoid mit drei Achsen oder einem Polyeder ähnlich. Jenes bleibt im Gleichgewicht, wenn die Kugel beliebig gedreht wird, dieses dagegen hat ein stabiles Gleichgewicht nur da, wo die Ellipsoide einander mit gewissen Seiten berühren.“

Ganz ebenso wie sich aus dieser Vorstellung einer geordneten Zusammenlagerung der Moleküle unter dem Einfluß einer molekularen Richtkraft, d. h. von Kräftepaaren oder Drehmomenten naturgemäß die Anisotropie der Elastizität

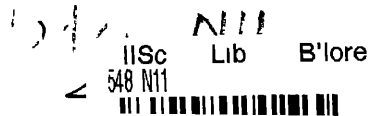
bei Kristallen ergibt, folgt daraus auch die Anisotropie der Plastizität der Kristalle. Falls nämlich die Elastizitätsgrenze überschritten werden kann, ohne daß sich der Zusammenhang der Moleküle löst — Bruch eintritt —, wird das Gleiten der Moleküle längs einer bestimmten Ebene, der Gleitfläche, besonders leicht eintreten, es findet somit lediglich eine Parallelverschiebung des einen Teils der Kristallmasse gegen den andern statt, das Raumgitter wird nicht gestört. Tritt Bruch ein, so wird wieder eine bestimmte Fläche, die Spaltfläche (oder eine mehr oder minder große Zahl solcher), bevorzugt sein, wie z. B. die Spaltbarkeit von Glimmer, Steinsalz, Kalkspat usw. deutlich erkennen läßt. Die Härte beurteilt nach dem Widerstande, den eine über die Kristallfläche hingeschobene Spitze findet, wird sich ebenfalls je nach der Richtung der Verschiebung (Fig. 23) verschieden erweisen.



#### IV. Die optische Anisotropie.

Ware es möglich, eine dünne Lamelle durch die Zwischenräume der Moleküle hindurchzuschieben oder dünne Stäbchen hindurchfallen zu lassen, so würde sich die anisotrope Struktur ganz besonders auffällig äußern. Früher war man der Meinung, das polarisierte Licht, wie es z. B. aus einer Turmalinplatte austritt, bestehe aus äußerst feinen stäbchenförmigen Lichtmolekülen, welche beim Durchgang durch die Zwischenräume zwischen den Molekülen parallel gerichtet wurden, ähnlich wie die magnetisch polarisierten Eisenteilchen im Barte eines Magneten parallele Lage haben. Daß derart „polarisiertes“ Licht nicht durch eine zweite Turmalinplatte hindurchdringen kann, deren molekulare Spalten zu denjenigen des ersten gekreuzt sind, ist selbstverständlich.

In ähnlicher Weise konnte man sich die Auslöschungsrichtungen einer farblosen doppelbrechenden Kristallplatte vorstellen, als Systeme rechtwinklig sich durchkreuzender Spalten, durch welche naturgemäß aus dem unpolarisierten Licht, dessen Teilchen die verschiedensten Richtungen haben, zwei zueinander senkrecht polarisierte Strahlen gewissermaßen ausgesiebt werden müssen, die sich im Kristall, wegen der verschiedenen Beschaffenheit der beiden Spaltensysteme mit verschiedener Geschwindigkeit fortpflanzen. Auf Grund solcher Vorstellung kann man recht wohl das viermalige Hell- und Dunkelwerden einer doppelt brechenden Kristallplatte zwischen gekreuzten Nicols verstehen, unerklärt bleibt aber das Auftreten der Interferenzfarben. Die Schwierigkeit verschwand, als die Emissionstheorie durch die Undulationstheorie ersetzt wurde, doch stieß die neue Theorie zunächst auf



die weitere bedeutende Schwierigkeit, daß ungedampfte transversale Wellen, wie sie hier angenommen werden müssen, sich nur in festen Körpern, d. h. solchen, die vollkommene Verschiebungselastizität besitzen, fortpflanzen können, während das Licht nicht nur Flüssigkeiten und Gase, sondern sogar das Vakuum zu durchdringen vermag. Klarheit wurde geschaffen durch Aufstellung der elektromagnetischen Lichttheorie,

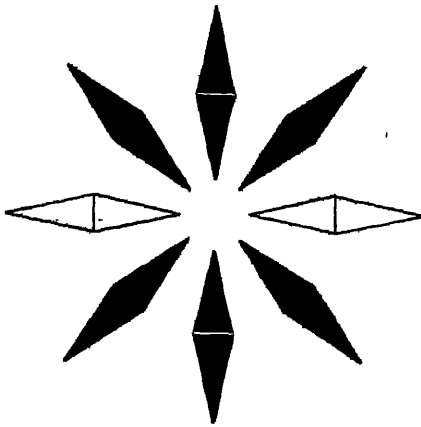


Fig 24

welcher zufolge ein Lichtstrahl aus in regelmäßigen Abständen sich folgenden abwechselnd entgegengesetzt gerichteten elektrischen und magnetischen Feldern besteht, deren Kraftlinien senkrecht zueinander stehen. Die Richtung der elektrischen Kraftlinien bestimmt die sog. Schwingungsebene

des Lichts, die der magnetischen die Polarisationssebene. Die graphische Darstellung der Änderung der elektrischen und magnetischen Feldstärken ergibt Wellenlinien, wie sie die mechanische Undulationstheorie benutzt hatte, weshalb man häufig auch von elektrischen und magnetischen Wellen spricht. Auch der Ausdruck polarisiertes Licht hat eine gewisse Berechtigung, da es sich um elektrische und magnetische Polarisationszustände handelt<sup>1)</sup>. Diese werden beeinflusst durch die Werte der Dielektrizitätskonstante und der magnetischen Permeabilität in einer Weise, daß wir die anfänglich benutzte Vor-

1) Siehe auch über die Lichtquanten-Hypothese A. Einstein, Ann. d. Phys. 17, 132, 1905, 20, 199, 1906, Physik. Zeitschr. 10, 817, 1909, J. Stark, Phys. Zeitschr. 11, 24, 1910.

stellung des Vorhandenseins zweier zueinander rechtwinkliger molekularer Spaltensysteme im Kristall wenigstens als Gleichnis beibehalten können

Insofern solche Spalten durch die Struktur bedingt sind, müssen sie notwendig mit der äußeren Form in Zusammenhang stehen, die ja ebenfalls durch die Struktur bedingt ist Dies

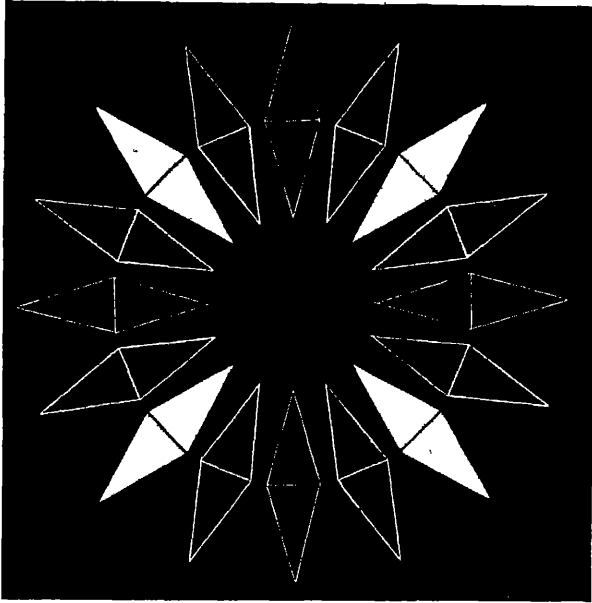


Fig 25

zeigt sich in der Tat sehr auffällig schon beim Dichroismus, denn der Farbenwechsel erfolgt je nach der Stellung der Kristalle (Fig. 24). So kann man z B beim Turmalin annehmen, ein lichtdurchlassiges Spaltensystem sei der Längsrichtung, der Achse der Kristalle parallel Für farblose Kristalle wäre das zweite Spaltensystem senkrecht zur Achse Sind die Auslöschungsrichtungen bei jeder Lage des Kristalles zu den Kristallkanten symmetrisch, wie bei Fig 25 u 27, so

gehört der Kristall dem rhombischen System zu, ist dies mindestens in einer Lage nicht der Fall (Fig. 28), so ist das System das monosymmetrische, wenn in gar keiner, das asymmetrische

Fig. 26.

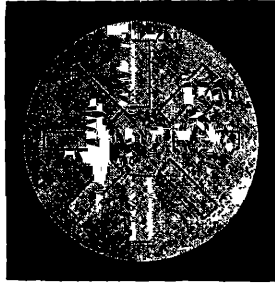


Fig. 27

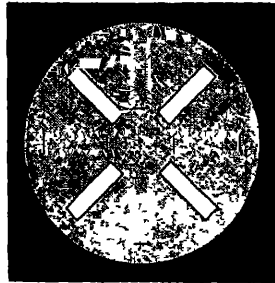
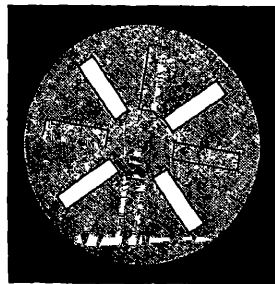


Fig. 28



Ganz ebenso wie es Kristalle gibt, die keine merkliche Anisotropie bezüglich der Härte oder Spaltbarkeit aufweisen, so gibt es auch optisch isotrope Kristalle, die also in allen Lagen zwischen gekreuzten Nicols dunkel bleiben (Fig. 26), es sind die regulären Kristalle. Andere, die tetragonalen und hexagonalen Kristalle, verhalten sich nur in einer Richtung, der der Achse, isotrop, die ersteren haben zwei, die letzteren drei durch die Achse gehende Symmetrieebenen.

Der drehbare Objekttisch des Polarisationsmikroskops bietet also ein sehr einfaches und bequemes Mittel, Kristalle der verschiedenen Systeme durch Beobachtung ihres Verhaltens zwischen gekreuzten Nicols voneinander zu unterscheiden. Die Bestimmung der Form der Kristalle ist dazu weit weniger geeignet, da sie sehr exakte Messungen der Winkel erfordert. Kristalle aller Systeme können zudem einander äußerlich völlig gleichen, wie die Figuren 29 (1—6)

andeuten, welche zugleich erkennen lassen, welche die Lage der Auslöschungsrichtungen (Kreuze) und die Richtung der optischen Achse (Ringe) in den verschiedenen Systemen ist. Bei den monosymmetrischen und asymmetrischen Kristallen sind die Auslöschungsrichtungen für verschiedene Farben

verschieden gelegen (punktierte Kreuze), doch sind die Abweichungen so gering, daß sie unter gewöhnlichen Umständen nicht merklich hervortreten<sup>1)</sup>

Man kann sagen die Molekulartheorie gibt in vollkommener Weise Rechenschaft von der Anisotropie der Kristalle hinsichtlich des Wachstums, hinsichtlich des elastischen und sonstigen mechanischen, thermischen, elektrischen und magnetischen

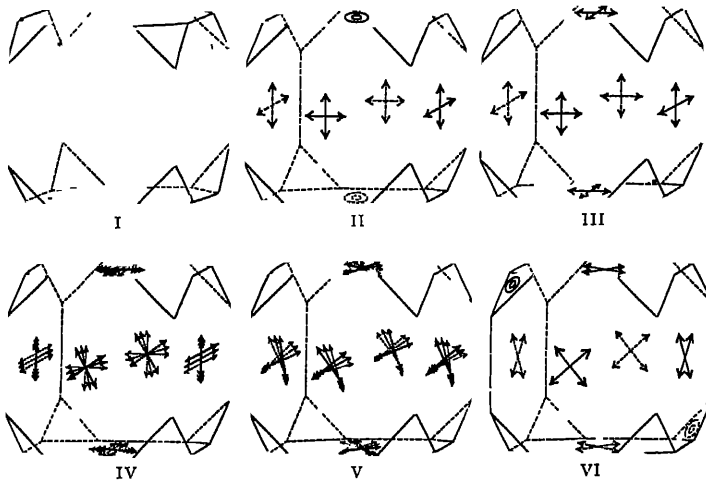


Fig 29

tischen, namentlich aber auch hinsichtlich des optischen Verhaltens Die Kristalle verhalten sich so, „als ob“ sie aus Molekulan bestanden, die zu Raunggittern oder regelmäßigen Punktsystemen zusammengelagert sind

Die Molekulartheorie gestattet also die zunächst lediglich auf Grund eines riesigen Erfahrungsmaterials aufgestellte De-

1) Siehe namentlich Th Liebisch, Physikalische Kristallographie, Leipzig, Veit & Co 1891, Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik, Leipzig, Teubner 1906 und J Fricks phys Technik, 7 Aufl Braunschweig, Vieweg & Sohn 1909, Bd II (2) S 945 u ff, wo man auch Demonstrationsexperimente beschrieben und abgebildet findet

definition des Kristallbegriffs auch logisch zu begründen. Wir sehen ein, ein Kristall kann nichts anderes sein, als ein anisotroper fester Körper, welcher in zwangsfreiem Zustande an allen Punkten und in allen parallelen Richtungen gleiche Eigenschaften aufweist, also physikalisch und chemisch homogen ist, und bei ungestörter Entwicklung ebenflächige Form annimmt, die dem Gesetz der Rationalität der Indizes genügt. Die Anisotropie, insbesondere die optische, ist durch die Raumgitterstruktur bedingt. Ändert man diese, z. B. durch elastische Deformation, so ändern sich die Eigenschaften.

Durch Druck muß deshalb auch ein amorpher Körper anisotrop werden, falls sich die Moleküle in der Druckrichtung nähern. Tatsächlich zeigt er dann Doppelbrechung.

Das Raumgitter bedingt also alle Eigenschaften eines Kristalls, derart, daß sie sich ändern, falls sich das Raumgitter ändert. Beobachtet man, wie z. B. im Fall polymorpher Umwandlung, Änderung der optischen Eigenschaften ohne gleichzeitige chemische Änderung der Substanz, so ist daraus anscheinend mit Sicherheit zu schließen, daß die Moleküle (ohne weitere Änderung) sich zu einem anders beschaffenen Raumgitter gruppiert haben (Mitscherlich).

## V. Wie verhält sich ein Kristall bei Biegung?

Ein zerbrochener oder zur Kugel geschliffener Kristall ist noch immer ein Kristall, wenn auch kein unversehrter, insofern er in übersättigte Mutterlauge eingesetzt, wieder zur normalen Form auswächst. In diesem Sinne ist die ebenflächige Gestalt ein wesentliches Charakteristikum eines Kristalls, ähnlich wie jede Pflanze, jedes Tier durch seine Gestalt charakterisiert ist. Ein plastischer oder flüssiger Kristall, welcher ohne Zwang veränderte Form beibehält, ist daher ebenso ein Unding, wie etwa ein „flüssiger Baum“, ein „flüssiges Pferd“ oder gar ein „flüssiger Mensch“. Nicht einmal Plastizität, d. h. die Fähigkeit des Fließens unter andauerndem äußerem Zwang können wir einem Kristall zuschreiben<sup>1)</sup>, so wenig wie einem Lebewesen. Selbst die Amöbe ändert ihre Form nur zeitweise.

Eine hohl liegende Siegellackstange dagegen biegt sich bei Sommertemperatur allmählich durch, fließt gewissermaßen



Fig 30

in die Vertiefung, welche sie überbrückt, hinab und sucht sie auszufüllen, bei einem Kristall (Fig 30 u 31) ist dies eben-

1) Der Schusterjunge, dem sein Meister die Ohren in die Länge zieht, kann einen Trost darin finden, daß sie nicht gestreckt bleiben, sondern alsbald wieder Normalform annehmen. Nur die falsche Wachsnase des Schauspielers kommt bei steigender Temperatur in Gefahr zu erweichen und allmählich herunterzufließen.

sowenig denkbar, wie bei einem Lebewesen. Wohl läßt sich ein auch an Härte dem Bergkristall vergleichbarer Glasstab durch Erhitzen allmählich zum Erweichen, ja zum Fließen bringen, nicht aber ein wirklicher Bergkristall. Ein solcher geflossener Kristall hatte nicht mehr ebenflächige Form (man könnte ihn ebensogut zu einer Kugel, einem Ellipsoid, einem Zylinder oder einem Ring (Fig 32) pressen, d. h. zu Formen, welche, obschon regelmäßig und einfach, doch keine des Wachstums fähigen Kristallformen sind — nach bisheriger Auffassung — und seine gestörte Struktur, deren Änderung etwa durch die Änderung ein-

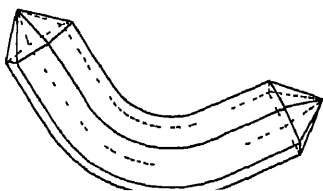


Fig 31.

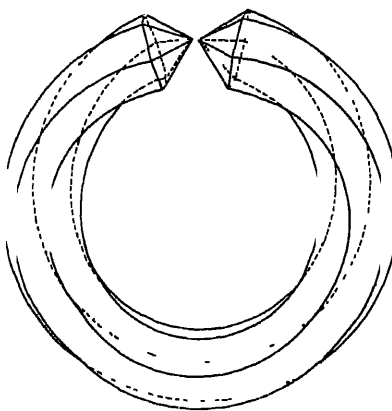


Fig 32

geritzter quadratischer Netze<sup>1)</sup> oder der Auslöschungsrichtungen sichtbar gemacht werden konnte, befand sich in gleicher Weise im Widerspruch mit der Definition des Kristallzustandes, auf welche die ganze ausgedehnte Lehre von den Kristallen aufgebaut ist<sup>2)</sup>

1) Vgl. O. L e h m a n n, Molekularphysik I, 51, Fig 37 u. 39, 1888 (auch hier S. 45, Fig 37 u. 38) u. C. B a c h, Elastizität und Festigkeit, Berlin, Springer 1889 bis 1890 und spätere Auflagen.

2) Hierauf muß mit besonderem Nachdruck hingewiesen werden, da sich neuerdings manche Lehrbücher bemühen, meine Entdeckung wahrer Plastizität der Kristalle als etwas längst Bekanntes, Selbstverständliches hinzustellen. So sagt W. O s t w a l d, Grundriß der Allgem. Chemie, Leipzig 1909, S. 121: „Das Beispiel des Goldes lehrt, daß auch kristallinische feste Stoffe Plastizität besitzen können“.



Gewiß kann man einen Kristall von Gold, Silber oder Blei<sup>1)</sup>, indem man ihn ein Walzwerk passieren laßt, zu einem Blech auswalzen, dieses Blech ist aber so wenig mehr ein Kristall, wie etwa ein Blech, das in gleicher Weise durch Auswalzen einer Taschenuhr hergestellt wäre, noch eine Taschenuhr wäre oder als solche gebraucht werden konnte. Eine Fliege kann man zwischen den Fingern zerdrücken, niemand wird deshalb aber von einer „flüssigen“ Fliege sprechen. Den gallertartig weichen Leib einer Qualle konnte man unter Druck selbst durch eine Kapillarrohre hindurchtreiben. Was fließt, ist aber natürlich keine Qualle mehr, sondern ein Aggregat von Fragmenten derselben. Gleiches gilt für weiche Kristalle. Die harten Kristalle, die als Schaustücke in mineralogischen Museen unsere Bewunderung erregen, Diamanten und andere Edelsteine, sind spröde Körper, die sich nicht biegen lassen, sondern bei steigendem Zwang schließlich zerbrechen, aber auch die weicheren Kristalle des glitzernden Kandiszuckers, des Alauns und anderer chemischer Produkte, wie wir sie in Drogerien und chemischen Sammlungen vorfinden, verhalten sich nicht anders, und durch Zerstampfen im Mörser erhalten wir nur ein loses Pulver von um so größerer Feinheit, je länger das Zerstampfen oder Zerreiben fortgesetzt wird. Immerhin gibt es weiche Kristalle, die sich nicht zerstampfen

obschon er kurz zuvor (S 100) den Kristallen Gleichwertigkeit paralleler Richtungen zuschreibt und ausdrücklich bemerkt „Ungleichförmigkeiten der spez. Eigenschaften von Ort zu Ort sind überhaupt ausgeschlossen“ W e r n s t, Theoret. Chem., 5. Aufl. Stuttgart 1907, S. 633 u. 6. Aufl. 1909, S. 637, sagt „Die Erscheinung, daß es bis zum gewissen Grade biegsame und selbst plastische Kristalle gibt, ist seit langem bekannt“, nachdem er auf S. 75 erklärt hat „Man wird demnach einen Kristall definieren als einen h o m o g e n e n Körper“. Die Voraussetzung der Homogenität, welche in dem Folgenden immer festzuhalten ist, besagt, daß die physikalischen Eigenschaften nur von der Richtung, nicht vom Orte abhängen und insbesondere für alle parallelen gleichen Richtungen gleich sind“.

1) T r e s c a. Compt. rend. 59, 754, 1864, Sur l'écoulement des solides, Paris 1872.

lassen, wie die der oben genannten Metalle; doch bei durchsichtigen Stoffen dieser Art (wie z. B. Kampfer), können wir durch Prüfung des Wachstums mittels des Kristallisationsmikroskops ebenfalls leicht erkennen, daß stets Zertrümmerung eintritt, daß die Trümmer nur durch Adhasion verbunden bleiben, so wie z. B. das feinzerteilte Gold, welches der Zahnarzt zu Plomben benutzt, lediglich durch den Druck eines stählernen Werkzeugs zu einer zusammenhängenden Masse verschweißt W. Spring<sup>1)</sup> ist es gelungen, in gleicher Weise

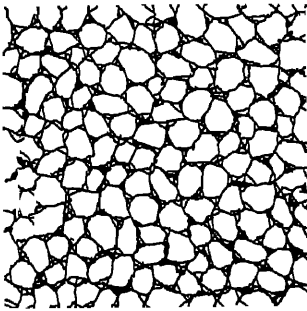


Fig. 33

durch Anwendung sehr starken Druckes aus Pulvern der meisten Stoffe völlig kompakte Körper herzustellen (am besten unter der Luftpumpe, da sonst die Luft in den Poren die völlige Vereinigung hindert)

Die durch Verbiegen oder Zerquetschen eines Kristalls erhaltene Masse haben wir uns demnach im allgemeinen vorzustellen als ein Aggregat von

Trümmern, bestehend aus groberen Teilchen, deren Fugen durch kleinere und kleinste vollkommen ausgefüllt sind, wie Fig. 33 andeutet. Ein solches Aggregat einen (verbogenen oder zerquetschten) „Kristall“ zu nennen, liegt natürlich kein Grund, ja keine Möglichkeit vor. Im Falle doppelbrechender Stoffe verrät sich die zusammengesetzte Natur eben sofort unter dem Polarisationsmikroskop, insofern die Auslöschungsrichtungen an jeder Stelle andere Lage haben<sup>2)</sup>, ein Verhalten, welches als Aggregatpolarisation bezeichnet wird. Auch schon ohne Mikroskop zeigt sich ein deutlicher Unterschied, ein einfacher Kristall ist klar durchsichtig, das Aggregat doppelbrechender Fragmente dagegen, infolge

1) W. Spring, Bull. Acad. Belg. (2) 49, 27, 1880.

2) Siehe auch A. Kundt, Pogg. Ann. 123, 410, 1864

der Lichtbrechung, Reflexion und Beugung an den zahllosen inneren Grenzflächen trübe, nur durchscheinend, obschon jedes einzelne Kornchen für sich durchsichtig ist und nicht ein Gemenge verschiedener Substanzen vorliegt, wie der oberflächliche Beobachter aus der Trübung schließen mochte<sup>1)</sup>.

1) Literatur hierüber siehe in O L e h m a n n , Flüssige Kristalle, 1904, S 23.

---

## VI. Entsteht durch Kneten eine amorphe Masse?

Wenn nun die Masse immer weiter durchgeknetet oder in einem Stampfwerk verarbeitet wird, werden da nicht schließlich alle Trummer so klein wie möglich werden, daß einzelne Moleküle, derart, daß Auslöschungsrichtungen, die ja als durch die Raumgitterstruktur bedingt angenommen wurden, nicht mehr auftreten können, die Masse demnach isotrop (nicht doppelbrechend) und klar durchsichtig erscheint? Bis in die neueste Zeit hat man angenommen, dem sei tatsächlich so, die Aggregatpolarisation könne völlig verschwinden<sup>1)</sup> Deutlich geht dies z. B. hervor aus Äußerungen von H. Fizeau<sup>2)</sup>, welcher im Verein mit dem Kristallographen Des Cloizeaux mittelst des Polarisationsmikroskops unter starkem Druck zusammengestampftes Jodsilber als amorph befunden hatte und deshalb geradezu derart hergestellte Jodsilberstangen benutzte zur Feststellung der Eigenschaften von amorphem Jodsilber im Gegensatz zu kristallinischem (wie es gegossene Stangen sind)

Besonders auffällig mußte sich natürlich die Zerstörung der kristallinischen Struktur bei schmelzbaren Metallen bewirken lassen. Tatsächlich hat man bis in die jüngste Zeit

1) W. Voigt, Wied. Ann. **38**, 573, 1889 hält für möglich, selbst das gewöhnliche Glas bestehe aus Kristallfragmenten, desgl. O. N. Witt, Prometheus **17**, 25, 1906. E. Mallard, Journ. de Phys. (1) **10**, 497, 1881, Traité de crist. **2**, 262, 305, 1884 führte auf dem Wege der Rechnung den Nachweis, daß durch Aggregation anisotroper Moleküle ein isotroper, nicht doppelbrechender Körper entstehen kann.

2) H. Fizeau, Pogg. Ann. **132**, 303, 1867.

geschmedete, (gewalzte, gepragte) Metalle für strukturlos, amorph, gehalten. Durch langdauernde Erschütterungen oder Erhitzung sollten sie die kristallinische Struktur wiedergewinnen, indem dadurch die Moleküle befähigt werden, sich wieder in Raumgitterstruktur zu ordnen<sup>1)</sup>

Nimmt man die Entstehung amorpher Stoffe durch Ausschmieden oder Zerkneten kristallinischer als wirklich möglich an, so könnte, trotz der homogenen Beschaffenheit der amorphen Stoffe, hieraus ebensowenig wie aus der Zertrümmerung auf die Existenz plastischer Kristalle geschlossen werden, der entstandene amorphe Körper wäre eben kein Kristall mehr, so wenig wie das Aggregat sichtbarer Partikelchen, er ist überhaupt nicht mehr derselbe Stoff, denn amorphe Körper haben andere Eigenschaften als Kristalle, sie haben keinen scharfen Schmelzpunkt, keine reversible Löslichkeit, geringere Dichte usw. Bereits der Autor<sup>2)</sup> des Begriffes *A m o r p h i e* hat sich aus diesem Grunde dagegen ausgesprochen, amorphe Körper (welche er freilich mit den inhomogenen Gallerten zusammen-

1) So sagt z. B. K a l i s c h e r, Ber d d chem Ges 15, 702, 1882 „Der kristallinische oder kristallinische ist der natürliche Zustand der meisten Metalle, der ihnen durch mechanische Einwirkung, den einen leicht, den andern schwer, einigen vielleicht gar nicht genommen werden kann, und in den viele von ihnen unter Einfluß der Wärme wieder übergeführt werden können. In dem Referat von G. T. Beilby, Beibl 32, 931, 1908, wird gesagt „Der durch Erwärmen (Anlassen) herbeigeführte weiche Zustand der Metalle (Au Cu Ag) ist durch kristallinische Struktur bedingt, der durch Hämmern, Drahtziehen, Walzen usw. erzeugte harte Zustand entspricht der amorphen Struktur. Wird amorphes Metall allmählich höheren Temperaturen ausgesetzt, so läßt sich unter dem Mikroskop direkt die Entwicklung des kristallinischen Zustandes aus dem nichtkristallinischen beobachten.“ Siehe ferner W. Campbell, Zeitschr f d ges Hüttenk 1906, Heft 23 u 24, P. Asteroth, Dissertation Marburg 1907, auch Ch. Ed. Guillaume, Vortrag b d schweiz Naturforscherversammlung I, 205, Freiburg 1 Schw 1907, dagegen O. Lehmann, Molekularphysik 2, 447, 1889, Flüssige Kristalle 1904, S. 221.

2) J. N. Fuchs, Schweigg Journ 67 (3 Reihe 7) 418, 1883.

wirft) könnten, wie angenommen, durch Ausschmieden entstehen. Er sagt „Auf keinen Fall kann die amorphe Erstarrung als eine bloße mechanische Veränderung, wie z. B. Pulversierung der Körper ist, betrachtet werden. Der in das feinste Pulver verwandelte Quarz ist noch Quarz und so der Opal (richtiger sollte es Quarzglas heißen, O. L.) und jener läßt sich durch Zermahlung, konnte man auch das Pulver ohne Schmelzung wieder zu einem Ganzen vereinigen, nicht in diesen verwandeln“.

## VII. Biegung durch Translation längs Gleitflächen.

Wir haben vorausgesetzt, ein Kristall sei unter allen Umständen ein sproder Körper, da Plastizität zu einer Störung des Raumgitters führen mußte, also zur Entstehung krummflächiger inhomogener Kristalle, welche die Kristallographie nicht kennt, d. h. welche ungeachtet zahlloser kristallographischer Untersuchungen niemals beobachtet wurden. Nun ist aber schwer einzusehen, weshalb bei Kristallen die Molekularkräfte grundsätzlich verschieden von denjenigen bei amorphen Stoffen sein sollten, bei welchen doch — man denke an weiches Pech, Siegellack, heißes Glas usw. — eine mehr oder minder große Plastizität geradezu Regel ist, derart, daß mit Leichtigkeit alle denkbaren Übergänge zu leichtflüssigen Flüssigkeiten hergestellt werden können. Durch Reusch's<sup>1)</sup> Entdeckung der Translation längs Gleitflächen wurde diese Schwierigkeit beseitigt. Für einen Kristall muß nämlich, eben weil er anisotrop ist, auch die Elastizitätsgrenze, d. h. die Größe des geringsten Zwangs, bei welchem bleibende Deformation auftritt, nach verschiedenen Richtungen verschiedene Werte haben, so daß bei steigendem Zwang zuerst Verschiebung nach einer Fläche geringsten Widerstandes, „Gleitfläche“ genannt (bzw. mehreren), eintritt, die sich natürlich bei fortdauernder Kraftwirkung in gleicher Weise fortsetzt, so daß die Gestaltänderung lediglich durch Parallelverschiebung von Schichten bewirkt wird, das Raumgitter der Moleküle somit unverändert erhalten bleibt.

1) E. Reusch, Pogg. Ann. **132**, 441, 1867, Sohncke, *ibid.* **137**, 177, 1869.

Die Fig 34<sup>1)</sup> zeigt beispielsweise, wie sich ein würfelförmiger Steinsalzkrystall zwischen einem hohlpiramidalen Oberstempel A und dem entsprechenden pyramidalen Unterstempel B einer Pragemaschine verhalten wurde unter der An-

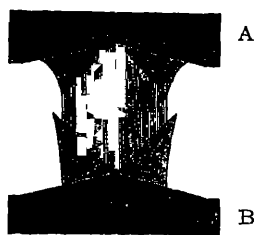


Fig 34

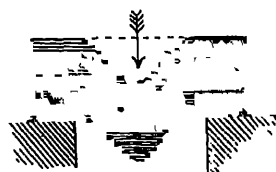


Fig 35

nahme, daß das Gleiten nur bei den unmittelbar den Stempeln anliegenden Schichten und nur langs der Schraffierung (den Dodekaederflächen als Gleitflächen) eintrete Fig 35 deutet die Verschiebung der Schichten bei einem Eisprisma an, auf

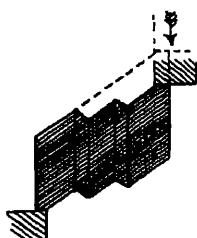


Fig 36

welches in der Mitte ein Druck senkrecht zur optischen Achse (in der Richtung des Pfeils) ausgeübt wird, während die Enden auf festen Unterlagen ruhen. Bei Kalkspat u a Stoffen kompliziert sich die Erscheinung noch dadurch, daß die Moleküle an einzelnen Stellen sich wie um Scharniere (mit Anschlag) drehen, so daß Zwillingslamellen entstehen (Fig. 36) In

allen diesen Fällen liegt also zweifellos wahre Plastizität vor, Deformation ohne Änderung des Wesens des Kristalls und ohne Verletzung der Fundamentaldefinition der Kristallographie, denn die Gleichwertigkeit aller Punkte und aller parallelen Richtungen bleibt erhalten und das deformierte Gebilde hat, ganz ebenso wie ein nur durch Spalten oder Schleifen verletzter Kristall, die Fähigkeit, in übersättigten Lösungen zu voll-

1) Aus O L e h m a n n , Zeitschr f physik Chem 4, 465, 1889



kommener ebenflächig-polyedrischer Gestalt (eventuell einem Zwilling) auszuheilen<sup>1)</sup>

Unmöglich können aber auf solche Art Verdrehungen der Struktur entstehen, wie sie die Fig. 37 u 38<sup>2)</sup> andeuten,



Fig 37

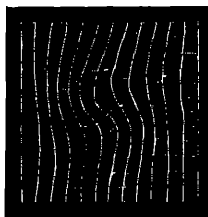


Fig 38

welche im allgemeinen jede plastische Veränderung begleiten; die Existenz „fließender“ Kristalle, d h solcher die auch in innere Wirbelbewegung geraten können ohne ihre Kristallnatur zu verlieren<sup>3)</sup>, ist somit ausgeschlossen

1) Vollkommen streng ist dies nicht der Fall, denn es treten optische Anomalien auf (s Reusch a a O S 443), die man sich nach Mallard dadurch deuten kann, daß die Moleküle anisotrop sind und nur bei richtiger Zusammenlagerung in Zwillingsstellung einen isotropen Kristall ergeben. Die Deformation stört die Zwillingsstellung. Vielleicht handelt es sich aber um Änderung der Moleküle

2) Aus O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888, W Engelmann, Bd. I, S 51

3) Über die Möglichkeit fortgesetzter wirbelnder Strömung als Charakteristikum des flüssigen Zustandes s a a O Bd II, S 489

## VIII. Ist Umklappen des Raumgitters (Polymorphie) möglich?

Man könnte noch daran denken, plastische Deformation sei möglich durch Umlagerung der Moleküle zu einem andern Raumgitter. Tatsächlich fand dies nach E Mitscherlich statt im Falle der polymorphen Umwandlung<sup>1)</sup>. Er selbst äußert sich darüber<sup>2)</sup> „Die Veränderung der Form eines festen Körpers (Veränderung der Lage der Atome, also Verschiebbarkeit der Atome, ohne daß ein flüssiger Zustand eintritt), habe ich zuerst bei der schwefelsauren Bittererde gefunden und zwar zufällig: ich hatte gefunden, daß der Gips, was seine doppelte Strahlenbrechung anbetrifft, bei einer Temperatur von  $73\frac{1}{2}^{\circ}$  R ein einachsiger Kristall wird, bei dieser Temperatur also zu derselben Klasse gehört<sup>3)</sup>, wozu der Kalkspat, Idokras, Beryll u. a. m. gehören, und wollte untersuchen, ob irgendeiner der Bestandteile des Gipses davon die Ursache sei, besonders der Wassergehalt. Unter den wasserhaltigen Substanzen stellte ich auch mit der schwefelsauren Bittererde Versuche an und fand, daß die doppelte Strahlenbrechung nur sehr wenig verändert wird, im Vergleiche mit der beim Gips, obgleich die Quantität Wasser viel größer im Bittersalze ist, bis  $56^{\circ}$  verändert sich die Strahlenbrechung ganz regelmäßig, dann aber

1) E. Mitscherlich, Ann de chim et phys 24, 264, 1823

2) Siehe auch W Haidinger, Pogg Ann 6, 191, 1826 und 11, 176, 1827 und G Tammann, Zeitschr f anorg Chem 63, 304, 1909

3) E Mitscherlich, Pogg Ann 11, 327, 1827

4) Dies gilt übrigens nur für eine Farbe (O L)

wurde der Kristall undurchsichtig, und die Veränderung der Form fand statt. Dieser Versuch wurde in erwärmtem Öl angestellt.“ Mitscherlich zieht aus diesen und anderen Versuchen den Schluß, „daß die Atome der festen Körper, wenn gewisse Umstände eintreten, die eine andere Anordnung der Atome (eine andere Kristallform) notwendig machen, gegeneinander verschiebbar sind.“ Unter Umständen soll es allerdings nur zu einer Zerbröckelung ohne Änderung der Kristallform kommen<sup>1)</sup> „Wenn man z. B. saures chromsaures Kali geschmolzen hat und erkalten läßt, so wird es zuerst fest, indem es schöne und große Kristalle bildet, sinkt die Temperatur aber mehr, so tritt ein Punkt ein, bei welchem die feste Masse anfangt zu zerfallen und zu zerbrockeln, so daß sie, nachdem dieser Prozeß durch die ganze Masse hindurchgegangen ist, zuletzt ein Pulver bildet. Die Farbe dieses Pulvers ist aber ganz dieselbe, welche die fein zerriebene Masse auch zeigt, es gelang mir, einige gut erhaltene Kristalle, welche beim Erkalten der geschmolzenen Masse sich gebildet hatten, zu messen. Sie haben ganz dieselbe Form wie das saure chromsaure Kali, wenn es bei der gewöhnlichen Temperatur aus einer wässrigen Auflösung kristallisiert. Das Zerfallen des geschmolzenen chromsauren Kali ruht unstreitig<sup>2)</sup> von einer ungleichen Zusammenziehung der Kristalle nach den verschiedenen Richtungen beim Erkalten her.“

Später wurden zahlreiche Fälle von Polymorphie entdeckt<sup>3)</sup> Eine besonders auffällige Erscheinung, welche scheinbar geradezu die Deutung der polymorphen Umwandlung durch Umstellung derselben Moleküle zu einem andern Raumgitter veranschaulicht, beobachtete ich bei Protokatechusaure. Die aus heiß gesättigter erkaltender Lösung sich ausscheidenden fast geraden Prismen ziehen sich beim Drücken oder auch

1) E. Mitscherlich, 28, 120, 1833

2) Die Folgezeit hat gezeigt, daß dies nicht zutrifft, daß vielmehr auch hier ein Fall von Dimorphie vorliegt

3) Siehe Arzruni, Physik Chemie d. Kristalle, Braunschweig 1893



Fig 39

ganz von selbst in eine schiefe Form mit veränderten Eigenschaften (z B starkerer Lichtbrechung), wie Fig 39 u 40a zeigen

Ganz ähnlich verhält sich Chinondihydroparadikarbonsäureester<sup>1)</sup>, bei welchem die spitz rhombisch begrenzten farblosen Tafeln bei sinkender Temperatur in milder spitz, grün gefärbte übergehen (Fig. 40b), welche sich bei Erhöhung der Temperatur wieder unter Gestaltänderung, ge-

wissermaßen durch Parallelverschiebung der Schichten, in erstere zurückverwandeln

Auch bei Metallen sind plotzliche Änderungen der Eigen-



Fig 40a

schaften durch Deformation oder Änderung der Temperatur vielfach beobachtet. Messing kann durch Hammern hart gemacht werden Eingritztes

Messingblech zeigt eine andere Wärmeemission als ein weiches Zink läßt sich unter gewöhnlichen Umständen auf

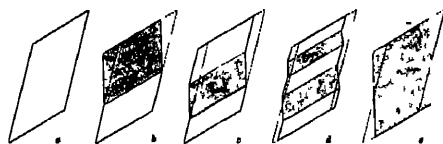


Fig 40b

der Druckbank nicht gut verarbeiten, wohl aber wenn es maßig angewärmt wird Eisen geht bei Rotglühhitze in eine plastische Modifikation über, unter

plotzlicher Kontraktion, wie man z B bei einem elektrisch gluhenden Draht sehen kann Auch die Fähigkeit magnetisch

<sup>1)</sup> O L e h m a n n , Wied Ann 25 , 173, 1885

zu werden geht dabei verloren. Der gluhende Draht wird von einem Magneten nicht angezogen, wohl aber der wieder abgekühlte, d. h. in die gewöhnliche Modifikation zurückverwandelte. Mallard und Le Chatelier<sup>1)</sup> fanden, daß die gewöhnliche hexagonale Modifikation des Jodsilbers durch einen Druck von ca. 2475 kg pro qcm bei 20° in die regular kristallisierte Modifikation übergeht, welche sich beim Nachlassen des Drucks in erstere zurückverwandelt.

Auch die Verflüssigung des Eises unter starkem Druck, worauf die Regelation beruht, z. B. das Zusammenbacken der äußerst zerbrechlichen Schneekristallchen, (d. h. der entstandenen Trümmer) beim Zusammendrücken zu einem Schneeball, sowie das Zusammenwachsen desselben zu Gletschereis, gehört hierher, wenigstens nach der üblichen Auffassung, das Eis sei nur ein anderer Aggregatzustand derselben Moleküle, aus welchen auch das Wasser besteht. An allen gedruckten Stellen verwandelt sich das Eis in Wasser, wird als solches herausgequetscht und verlotet nun, dem Druck entzogen, durch Wiedergefrieren in den kapillaren Spalten, in die es sich hineingezogen, die einzelnen Eiskristallchen so fest, daß sie eine scheinbar homogene Eismasse bilden.

Daß Eiskristalle an sich plastisch seien, schien bereits die Erfahrung des gewöhnlichen Lebens auszuschließen, welcher zufolge man einen klaren Eisblock mit Leichtigkeit mit einer starken Nadel in kleine Splitter zerstechen kann.

Nach Forbes<sup>2)</sup> sollte das durch endlos wiederholte Zertrümmerung und Wiederverschweißung kleinster Eissplitterchen gebildete Gletschereis in dem auf Seite 38 erörterten Sinne eine „amorphe“ Masse sein und aus diesem Grunde in Gegensatz zu kristallisiertem Eis eine geringe, wenn auch nur äußerst schwache Plastizität besitzen, genügend das Fließen der Gletscher zu erklären, mit Rücksicht darauf, daß diese

1) Mallard u. Le Chatelier, Compt. rend. 99, 157, 1884.

2) J. D. Forbes, Phil. Trans. London 1846, 208.

eine breuge Masse aus solchem amorphen Eis und Wasser sind. Wie gezeigt, gibt es aber keine auf solche Art entstandenen amorphen Körper und erst Faradays Entdeckung der Regelation, Reuschs Entdeckung der Translation langs Gleitflächen und Hagenbachs<sup>1)</sup> Entdeckung der Transkristallisation (durch festes Verschweißen paralleler Trümmer und leichtes Wiederauseinanderbrechen nicht parallel verschweißter) ermöglichten eine korrekte Deutung dieser scheinbaren Plastizität

Jedenfalls glaubte man aus all den besprochenen Umwandlungserscheinungen schließen zu müssen, jede Änderung des Raumgitters der Kristalle, jede Änderung des Aggregatzustandes, zu welchem sich die Moleküle zusammengelagert haben, bedinge eine durchgreifende Änderung aller Eigenschaften d. h. den Übergang in eine andere Modifikation, also in gewissem Sinne in eine andere Substanz, so daß von einer wahren Plastizität der Kristalle, einem Fließen von Kristallen ohne Änderung der Substanz keine Rede sein könne. So erklärt sich der eingangs (S. 2) erwähnte allgemeine Widerspruch gegen die Einführung des Begriffs der flüssigen Kristalle und die späte Entdeckung solcher.

1) E. Hagenbach, Verh. d. nat. Ges. Basel 8, 821, 1879, Emden, Zeitschr. f. Kryst. 25, 633, 1895. Über die Zähigkeit d. Eises siehe Deely, Beibl. 1909, S. 320.

## IX. Kristalle und Lebewesen.

Der Entdeckung flüssiger Kristalle mußte notwendig die Erkenntnis vorangehen, die althergebrachte Definition des Kristallbegriffs sei unzutreffend. Daß in den Lehrbüchern der Kristallographie Homogenität, Anisotropie und polyedrische Form als Charakteristika eines Kristalls galten (und zwar bis in die neueste Zeit) beweist, daß niemand an die Existenz plastisch deformierter Kristalle dachte, welchen ja zwei dieser Eigenschaften nicht zukommen. Nur eine große Menge von Beobachtungen auf ganz anderem Gebiete mit widersprechendem Ergebnis, nicht Deduktion aus bekannten Lehren der Physik und Kristallographie, oder gar der physikalischen Chemie (Thermodynamik) konnte zur Erkenntnis des Irrtums führen und den suggestiven Bann, dem jeder Physiker schon durch die dogmatische Art des Elementarunterrichts erlag, beheben. Der Begriff der flüssigen Kristalle ist entstanden, wie man schon beim Lesen meiner Molekularphysik, Bd. 21, S. 482 u. ff. 1889 erkennen wird, infolge der seit alten Zeiten vielfach hervorgetretenen Bemühungen, die Beziehungen zwischen belebter und toter Materie aufzuklären, wie solche schon von Goethe durch die Kristallisation des Homunkulus in seinem Faust II verspottet wurden.

Aristoteles, der Begründer der Physik, schrieb den Lebewesen Entelechie zu, welche lenkend in das Spiel der Naturkräfte eingreifen sollte. Die heutige Biologie steht im wesentlichen auf dem gleichen Standpunkt. Nach teleologischer Auffassung lenkt die Seele auf Grund ihrer Fähigkeit, Reize zu empfinden und ihren Willen in die Tat umzusetzen, die Naturprozesse zweckentsprechend, d. h. so, daß der Er-

haltung, der Forderung und dem Wohlbefinden des Ganzen dienende Formen und Kräfte entstehen, so wie nach alterer theologischer Ansicht selbst Sonne, Mond und Sterne für die Zwecke des Menschen geschaffen sind und Regen und Sonnenschein zu seinem Nutzen entstehen durch die Gunst von Naturgottheiten oder des höchsten Wesens, welche durch Opfer und Gebete oder böse Taten beeinflusst werden kann. Wie aber das Eingreifen der Entelechie vertraglich sein soll mit der Existenz von Naturgesetzen (gemäß der von Descartes, Spinoza, Baco u. a. begründeten mechanistischen Weltanschauung), nach welcher sich die Erscheinungen vorausberechnen lassen müssen, ist nicht recht zu verstehen. Leibniz versuchte bekanntlich (ähnlich auch Lotze, v. Hartmann, Wundt u. a.) Aufklärung herbeizuführen, durch die Annahme, die Naturgesetze seien teleologisch bestimmt, womit dann aber (mindestens bei Pflanzen und Tieren) die Entelechie als ein überflüssiger Faktor erscheint.

Zur Entscheidung der Frage kann man nach mathematischen Gesetzen bei organischen Formen suchen. Alex. Brauns' Gesetz der Blattstellung ist ein solches. F. X. Lehmann, mein Vater, ehemals Professor am Gymnasium in Freiburg i. B., ein begeisterter Freund der Natur, suchte nach solchen Gesetzen hinsichtlich der Gestaltung der Blattränder und der Spiralformen bei Konchylien (Planorben)<sup>1)</sup> Großes Interesse wandte er ferner, angeregt durch De Bary, den mikrobiologischen Erscheinungen zu. So war nur natürlich, daß ich mich selbst schon frühzeitig mit ähnlichen Beobachtungen beschäftigte, besonders, nachdem ich, noch als Schuler des Gymnasiums, in den Besitz eines guten Mikroskops (von Belthle & Leitz) gekommen war. E. Haeckels Schriften, in welchen mehrfach die Analogie von Kristallen und Organismen betont wird,

1) F. X. Lehmann, Die von Seyfriedsche Konchyliensammlung und die Windungsgesetze von einigen Planorben, Konstanz, Programmbeilage 1856. Siehe auch Leutz, Mitt. d. Badischen botanischen Vereins 1890, Nr. 70 (Nachruf mit Zusammenstellung der Literatur).



ganz besonders aber P. Groths vortrefflicher Unterricht auf dem Gebiete der physikalischen Kristallographie und Mineralogie gaben weitere Anregung, die mikroskopischen Untersuchungen auch auf das Reich der Kristalle auszuweiten. Als erste Frucht dieser Bemühungen entstand die Idee der „Kristallanalyse“<sup>1)</sup>, der Methode, chemische Verbindungen einfach durch Untersuchungen der Form ihrer Kristalle unter dem Mikroskop zu bestimmen, in ähnlicher Weise wie z. B. der Botaniker Pflanzen an ihrer Form erkennt. Von wesentlichem Einfluß hierauf war auch die um jene Zeit (namentlich durch F. Zirkel<sup>2)</sup> und H. Rosenbusch<sup>3)</sup>) eingeführte mikroskopische Analyse von Gesteinsdünnschliffen. Das unscheinbarste Gestein erwies sich (besonders zwischen gekreuzten Nicols betrachtet) als wunderbares Aggregat durchsichtiger bunter Edelsteine. War schon dieser Anblick ein äußerst anziehender, so wurde er doch noch weit übertroffen durch die Erscheinung künstlicher im Entstehen begriffener Kristallisationen, die nicht eine ruhende tote starre Pracht darstellten, sondern gewissermaßen eine belebte Welt, in welcher mit unfaßbarer Geschwindigkeit merkwürdig regelmäßige Gebilde heranwachsen und wieder vergehen. Nicht mit Unrecht betitelt Martin Frobenius Ledermüller sein 1763 erschienenes Buch<sup>4)</sup>, in welchem er neben organischen Bildungen auch Kristallisationen schildert, als „Mikroskopische Gemüts- und Augen-Ergötzung“, obschon ihm die herrlichen Polarisationsfarben noch ganz unbekannt waren.

Bereits Ehrenberg<sup>5)</sup>, war durch derartige Unter-

1) Siehe O. Lehmann, Wied. Ann. 13, 506, 1881 und Kristallanalyse, Leipzig, W. Engelmann, 1891.

2) F. Zirkel, Die mikroskopische Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine, Leipzig, W. Engelmann, 1873.

3) H. Rosenbusch, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien, Stuttgart, Schweizerbart, 1873.

4) Verlegt von A. W. Winterschmidt in Nürnberg.

5) C. G. Ehrenberg, Pogg. Ann. 39, 102, 1836.

suchungen (besonders bei kohlensaurem Kalk) zu der Ansicht gelangt, es existierten Übergangsformen zwischen den amorphen und kristallisierten Körpern, „sichtbare Elementarteile der Körper, welche mit den Elementarfasern des Tierkörpers und den Elementarzellen des Pflanzenkörpers vergleichbar erscheinen. . . Die unter bestimmten Gesetzen vereinigten, gleichsam polarisierten Elementarteile der Mineralien bilden regelmäßige und feste anorganische Formen, deren komplizierteste vielleicht die facettierten Kristalle sind“.

L i n k <sup>1)</sup>, welcher die Untersuchungen weiterführte, kam zu folgenden Ergebnissen „1 daß alle Niederschläge, sie mögen in Kristalle übergehen oder nicht, zuerst aus kleinen kugelförmigen Körpern bestehen, und durchaus nicht die Kristallgestalt haben, die sie nachher zuweilen annehmen, 2. daß diese kugelförmigen Körper keineswegs fest, oder vielmehr starr oder hart sind, sondern daß sie deutlich ineinander übergehen und zusammenfließen, 3. daß erst, nachdem jene kugelförmigen Körper in größere Massen zusammengegangen sind, die dem Körper eigentümliche Kristallisationskraft erweckt wird, wodurch dann ein symmetrischer starrer Körper entsteht <sup>2)</sup>. . Die Starrheit entsteht mit der Kristallisation und ist wahrscheinlich eine Polaritäts-Erscheinung“.

F Z i r k e l <sup>3)</sup> beobachtete in Laven haarförmige Kristalle, die er T r i c h i t e n nannte (Fig 41) und H V o g e l s a n g <sup>4)</sup> fand in Schlacken Gebilde, wie z B Fig 42, die ihm die Ansichten von L i n k zu bestätigen schienen, daß „eine Ausscheidung gewisser Bestandteile stattfinden kann, ohne daß dieselben eine kristallographisch umgrenzte Form annehmen mußten. Die Körperchen nähern sich in ihrer Form vielmehr der Kugel, dem Zylinder oder dem Kegel Es

1) H F L i n k , Pogg Ann 46, 262, 1839.

2) Vgl. dagegen E M i t s c h e r l i c h , Pogg Ann. 49, 406, 1841.

3) F Z i r k e l , Pogg. Ann 119, 295, 1863

4) H V o g e l s a n g , Pogg Ann 121, 113, 1864.

können diese Ausscheidungen in der Richtung kristallographischer Linien<sup>1)</sup> erfolgen, ohne daß jedoch die dadurch gebildeten Aggregate Kristalle zu nennen waren<sup>2)</sup> Ein Kristall sollte ähnlich wie ein Lebewesen eine Art Entwicklung aus einem Embryonalzustand durchmachen, er sollte im ersten Momente der Entstehung ein Flüssigkeitstropfchen sein, das erst allmählich erhärtet und dabei anisotrope Struktur

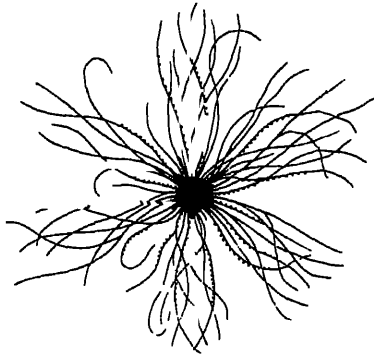


Fig 41

annimmt, ähnlich etwa wie amorphes Eisen wegen der inneren Reibung nur allmählich kristallinisch werden sollte. Er nennt solche embryonalen Kristalle Globuliten und sagt bezüglich derselben: „Die Globuliten sind homogene kugelige oder ellipsoidische, ursprünglich flüssige Körper (Tropfen) mit einem gewissen Vorrat von regelmäßig verteilter oder angehaufener Molekularbewegung (Kristallisationskraft) aus-

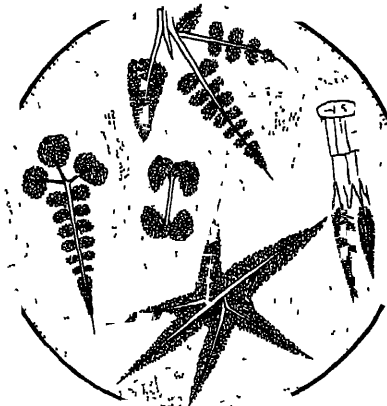


Fig 42.

1) Vgl. ferner A. Knop, Molekularkonstitution u. Wachstum d. Kristalle, Leipzig 1867.

2) Vgl. auch H. Vogelsang, Sur les cristallites, Arch. néerland. V, 1870, Philosophie d. Geologie 1867, 139, Die Kristalliten 1875 und O. Lehmann, Molekularphysik, Bd. I, 730 u. ff., 1888.

gestattet, welche sie befähigt, einander anzuziehen, sich regelmäßig zu gruppieren, zu vereinigen oder umzugestalten. Wird eine vollkommen polyedrische Gestaltung noch durch den äußeren Widerstand verhindert, so entstehen die Übergangsformen und regelmäßigen Aggregate, welche unter der Bezeichnung „Kristalliten“ zusammengefaßt werden“. Die höchst entwickelten sind die eigentlichen Kristalle „deren Primitivform subjektiv von der Zahl, Bewegungsrichtung und Intensität der Einzelglobuliten abhängig ist, objektiv aber wiederum von der äußeren Molekularbewegung nach den verschiedenen Richtungen beeinflußt werden kann“.

Auch A. v. Lasaulx<sup>1)</sup> schloß sich dieser Auffassung an „Der Anfang einer jeden Kristallisation beginnt mit einer einfachen Aneinanderlagerung noch formloser, aber gleichgearteter Teilchen der Lösung, des flüssigen Magmas oder der Dämpfe, aus denen eine Kristallisation erfolgen kann. Der Aneinanderlagerung folgt eine Vereinigung der einzelnen Teilchen und damit geschieht der erste Schritt zur Gestaltung. Zwei runde Teilchen vereinigen sich zu einem ovalen, mehrere zu einem stabförmigen usw. in verschiedenster Weise. So wird durch Aneinanderlagerung und Vereinigung, durch Ineinanderfugung mit einem Worte, auch polyedrische Form herbeigeführt“.

In meinem Tagebuch vom Jahre 1872, in welchem die ersten Beobachtungen auf dem Gebiet der Kristallanalyse zusammengestellt sind, finden sich solche noch durchmengt mit Darstellungen von Mikroorganismen. Groth, dem ich dasselbe zeigte, machte mich auf die Abhandlungen von Vogelsang aufmerksam, äußerte seine Zweifel an der Globulitentheorie und veranlaßte mich, sie nachzuprüfen. So entstand meine erste Publikation über Kristallwachstum<sup>2)</sup>.

1) A. v. Lasaulx, Pogg. Ann. 144, 158, 1872.

2) O. Lehmann, Dissertation Straßburg 1876, Zeitschr. f. Kristallogr. I, 433, 1877.

## X. Das Kristallisationsmikroskop.

Sowohl die Versuche zur Ausbildung der Kristallanalyse, wie die Wiederholung der *Vogelsang* schen Versuche über

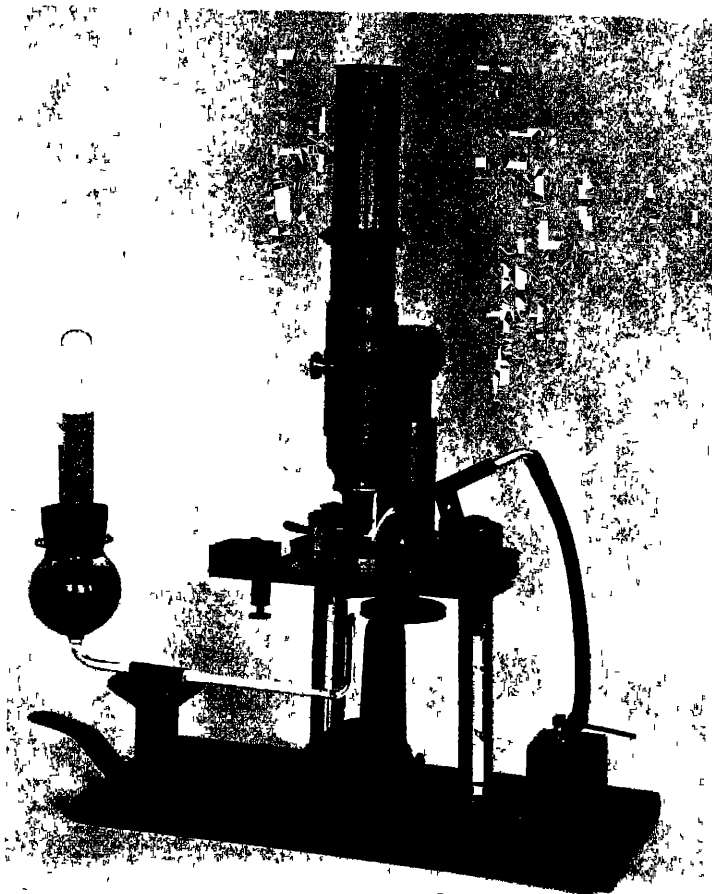


Fig 43

die Ausscheidung des Schwefels aus Lösungen in Form von Globuliten bei Zusatz von Verdickungsmitteln, welche die

Kristallisationskraft beeinträchtigen sollten, heißen als notwendig erscheinen, die Krystalle während ihrer Bildung

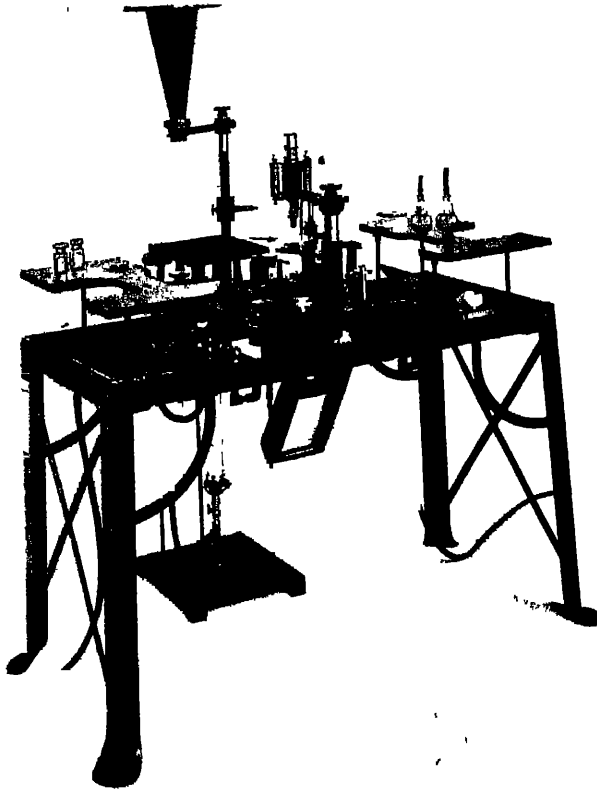


Fig. 44

zu beobachten Die Demonstration des bekannten Versuchs zum Nachweis von Einschlüssen flüssiger Kohlensäure<sup>1)</sup>

---

1) H Vogelsang u H. Geißler, Pogg Ann 137. 56, 1869  
Ich sah damals diese Demonstrationen im petrographischen Praktikum von H Rosenbusch

brachte mich auf den Gedanken, eine kleine bewegliche Flamme unter den Objektisch zu bringen und das Präparat

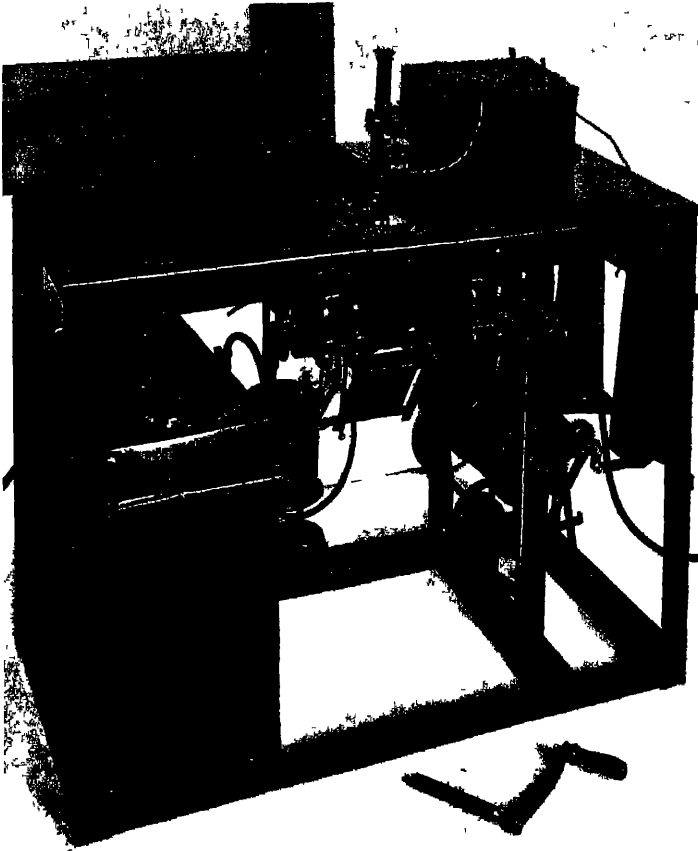


Fig. 45.

gleichzeitig von oben durch einen Luftstrom zu kühlen. In der Tat ließen sich so die Präparate während der Betrachtung rasch auf eine bestimmte Temperatur erwärmen oder kühlen, auch konnte man die Temperatur konstant halten

und zwar in sehr erwünschter Weise an verschiedenen Stellen des Gesichtsfeldes auf verschiedener Höhe.

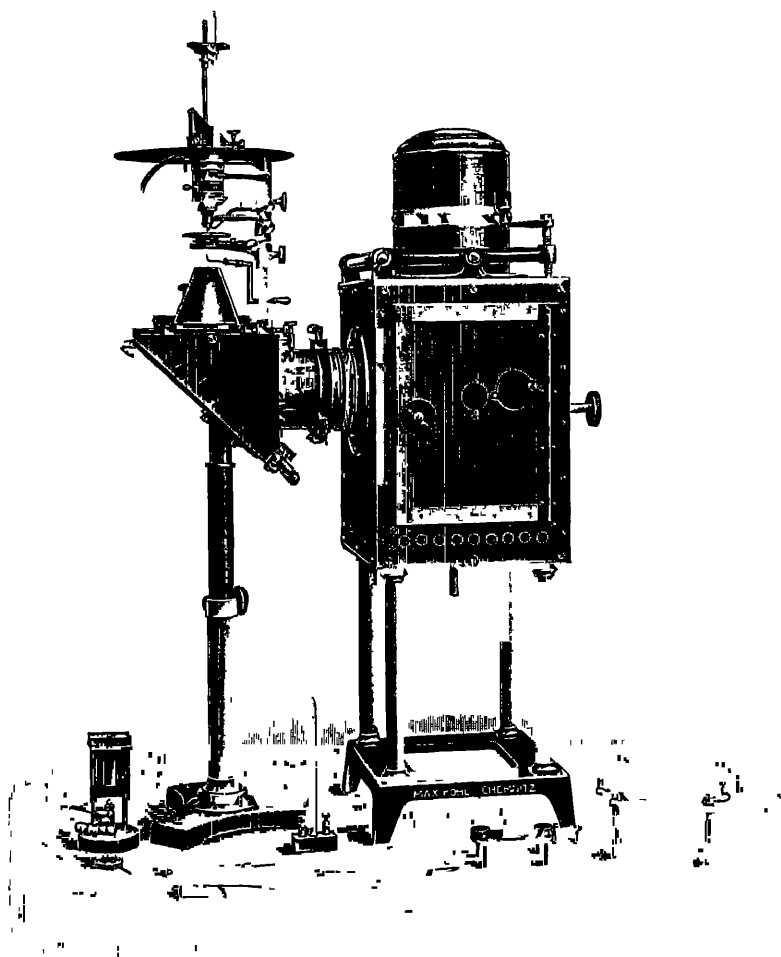


Fig. 46

Fig 43 zeigt eine Abbildung des ersten so entstandenen Kristallisationsmikroskops, das ich mir aus dem erwähnten In-



strument von Belthle und Leitz herstellte Die Heizvorrichtung war in Ermangelung von Gas ein kleines Öllampchen

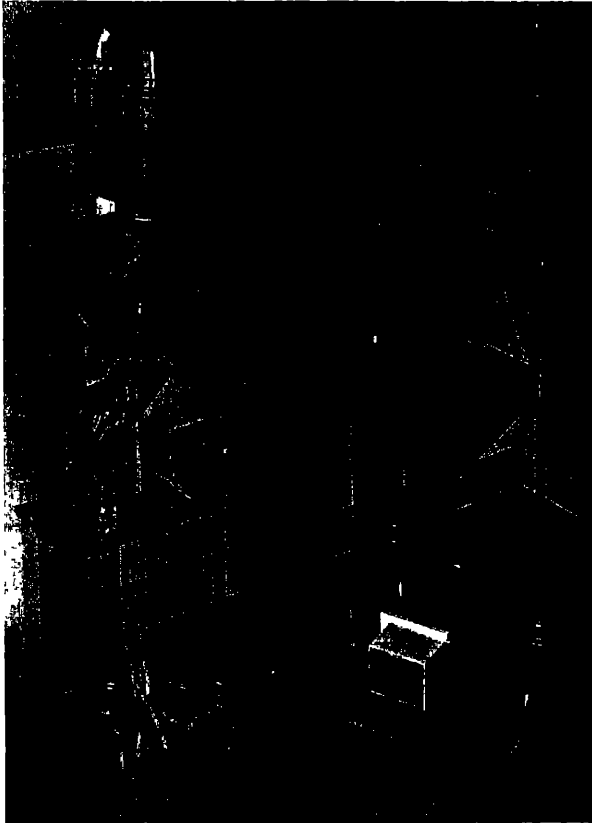


Fig 47

aus Glas mit Asbestdocht<sup>1)</sup> Eine spätere Form, welche ich 1876—1883 in Gebrauch hatte<sup>2)</sup>, ist in Fig 44 dargestellt, die

1) Siehe O L e h m a n n, Zeitschr f Kristallogr 1, 97, 1877, J F r i c k, Physik. Technik, Braunschweig, Vieweg & Sohn I (1), 615, 1904 u II (2) 1194, 1909

2) O L e h m a n n, Wied Ann 13, 506, 1881 u Molekularphysik I, 119, 1888 u das Kristallisationsmikroskop, Braunschweig, Vieweg

1883—1888 gebrauchte<sup>1)</sup> in Fig. 45, ein Projektionskristallisationsmikroskop in Fig. 46 und die mikrophotographische Einrichtung

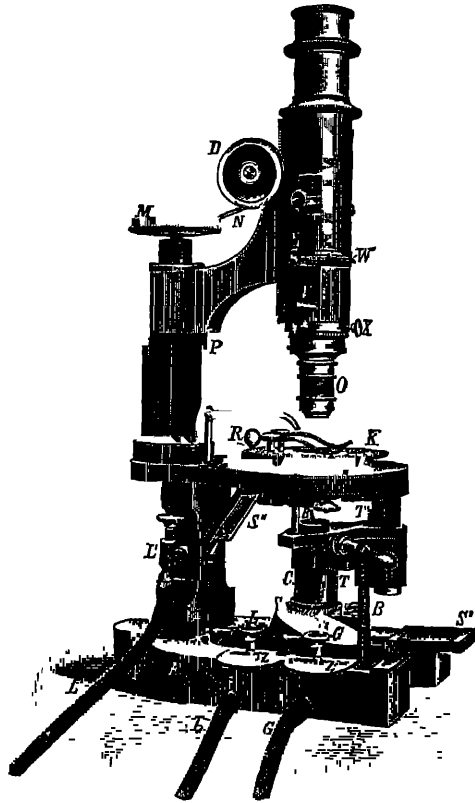


Fig. 48

tung, welche Serienaufnahmen während der subjektiven Beobachtung gestattet, in Fig. 47<sup>2)</sup>). In neuerer Zeit benutze ich

1910 Dieses sowie die andern genannten Instrumente waren 1909 auf der Internationalen photographischen Ausstellung in Dresden ausgestellt.

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 4, 369, 1884

2) Siehe Frick, phys. Technik 7. Aufl. I (1) 619 u. II (1) 346

eine vereinfachte Konstruktion<sup>1)</sup>, die sich leicht aus einem gewöhnlichen mineralogischen Mikroskop herstellen läßt<sup>2)</sup>.

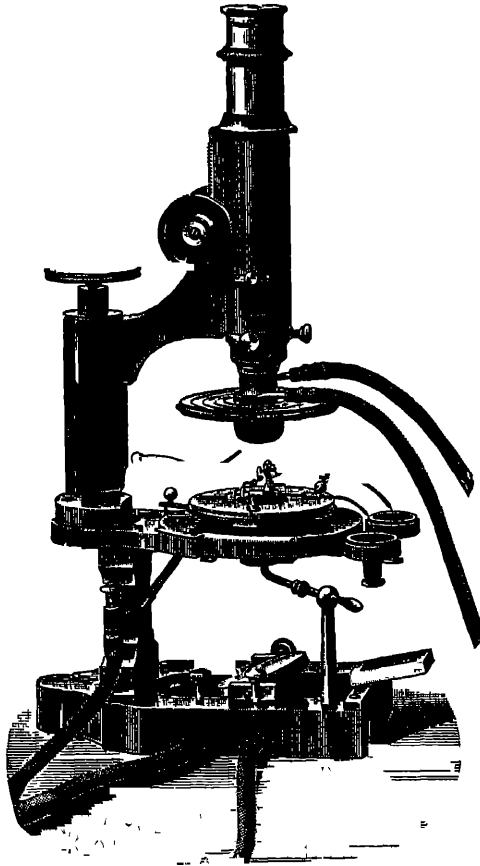


Fig 49

Das Mikroskop allein genügt noch nicht, da die meisten Lösungen, auch beim Bedecken mittels der üblichen ebenen

1) O Lehmann, Zeitschr f Instrumentenkunde 10, 202, 1890

2) Zu beziehen früher von Voigt u Hochgesang (R Brunnée) in Göttingen (Fig 48 u 49), jetzt von Dr Steeg und Reuter in Homburg v d H, in vollkommener, auch für Projektion

Deckglaschen, zu rasch verdunsteten, um längere Beobachtung zu gestatten. Doch auch diesem Übelstand konnte abgeholfen

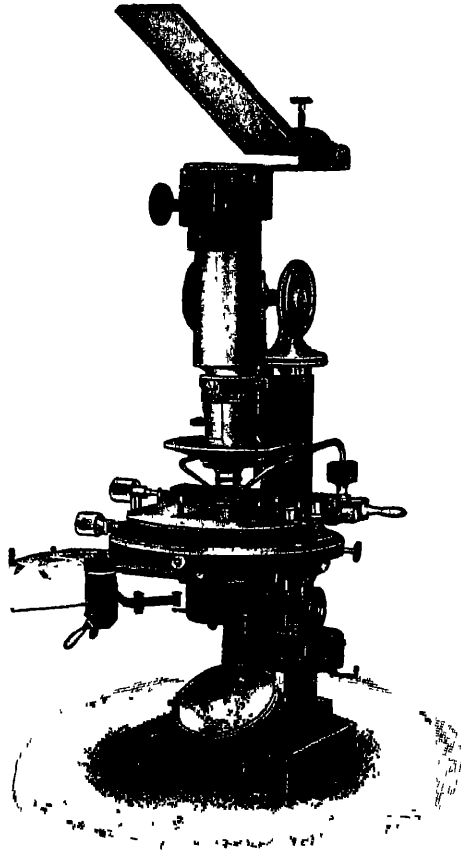


Fig 50

werden durch Anwendung uhrglasformiger Deckglaser, wie Fig 52 zeigt, flacher sog Savonette - Uhr-

und Serien-Momentanphotographie während der Beobachtung, sowie für kinematographische Aufnahme geeigneter Form (auf meine Veranlassung) Fig 50 u 51, von C Zeiß in Jena (s H Siedentopf, Zetschr f. Elektrochemie 1906 S 593)

glaser, welche mit der konkaven Seite nach oben auf das Präparat aufgelegt werden. Durch Kapillarität zieht sich die Flüssigkeit vom Rande nach der Mitte zu, die dünne Schicht dort bleibt aber bei genügender Menge von Flüssig-

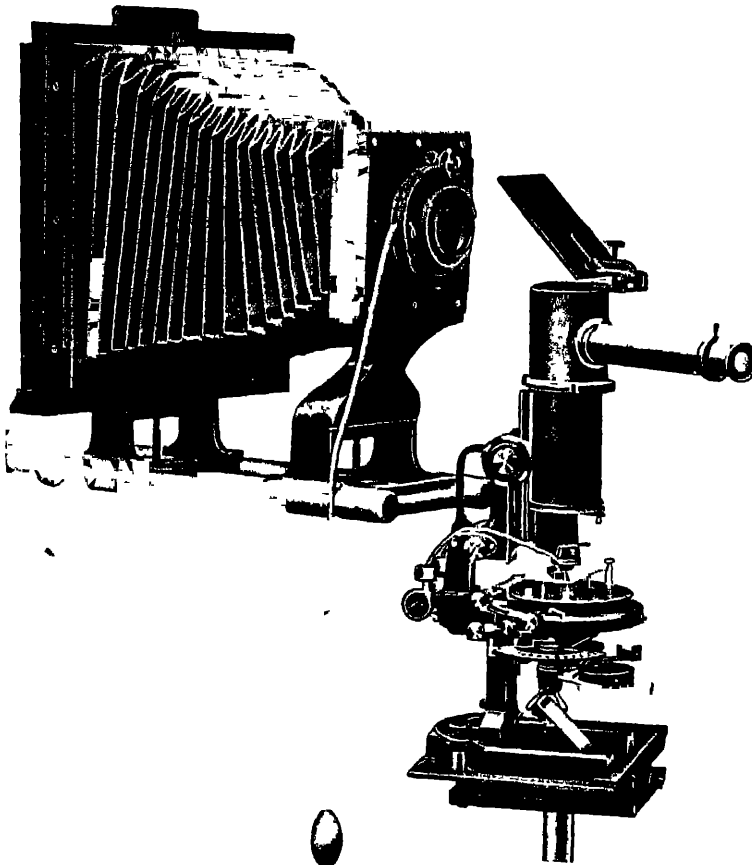


Fig 51.

keit von einem dicken Ring umgeben, welcher nicht nur die dünne Schicht gegen Verdunstung schützt (namentlich, wenn man ihn aus Öl oder Paraffin herstellt), sondern auch Bewegung des Deckglases ohne Eindringen von Luftblasen er-

möglichst. Die Uhrglaser sind stark genug, um sie gewissermaßen als Pistill benutzen zu können zur Zerreibung zuerst entstandener großer Kristalle, wodurch die Übersättigung der

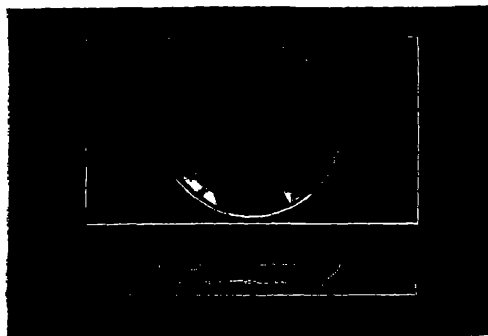


Fig. 52

Lösung aufgehoben wird, so daß man nun durch schwaches Erwärmen und Wiederabkühlen die entstandenen Fragmente bei beliebig kleiner Übersättigung langsam wachsen lassen kann.

## XI. Kristalliten und Mischkristalle.

Auf die beschriebene Art war es möglich, die verschiedenen durch die Verdunstung bedingten Störungen auszuschließen, die Erscheinungen in voller Reinheit zu beobachten und so zu erkennen, daß die Auffassungen Vogelsangs und seiner Vorgänger und Nachfolger irrig sind<sup>1)</sup> Die globulitenfreien Hofe in der Nahe wachsender Kristalle ergaben sich als Stellen minder großer Übersättigung, in welchen sich die Globuliten, deren Löslichkeit größer ist, als die der Kristalle, auflösen Allgemein kann

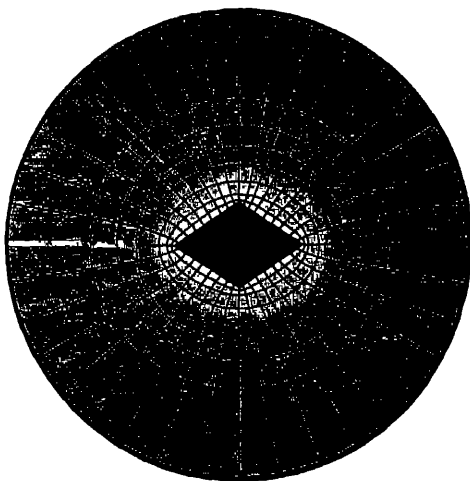


Fig 53

1) O Lehmann, Zeitschr f Kristallogr 1, 433, 1877, Molekularphysik 1, 326, 354, 729, 1888, Flüssige Kristalle 1904, 110 Ohne Rücksichtnahme auf diese Arbeiten hält Wo Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1909, Th Steinkopff, S 123, heute noch die Globulitentheorie für richtig, er glaubt, man könne vielleicht wirkliche Globuliten mittels des Ultramikroskops sehen Als Grund für diese Mutmaßung wird angegeben, daß wahrscheinlich ein Übergang zwischen kolloidalen und kristalloiden Lösungen bestehe (a a O, S 93), somit auch größere Partikelchen als einzelne Moleküle das Bestreben haben müßten, sich parallel zu richten und kristallinische Aggregate zu bilden

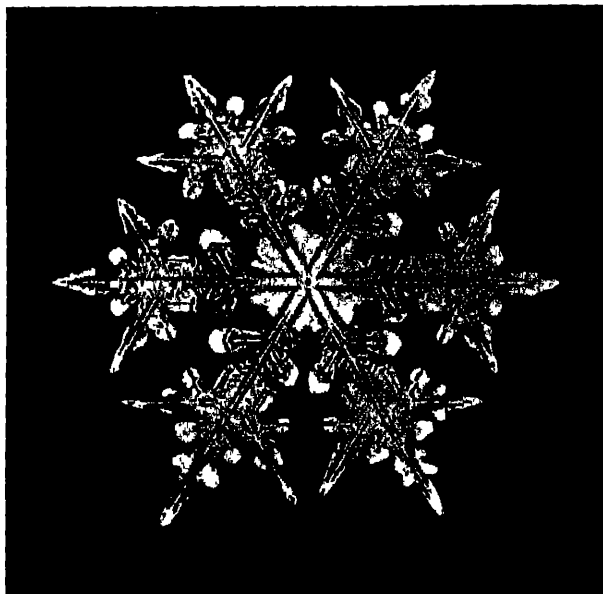


Fig. 54

ein Kristall nur wachsen in übersättigter Lösung infolge des Diffusionsstromes, der bedingt ist durch das Konzentrations-

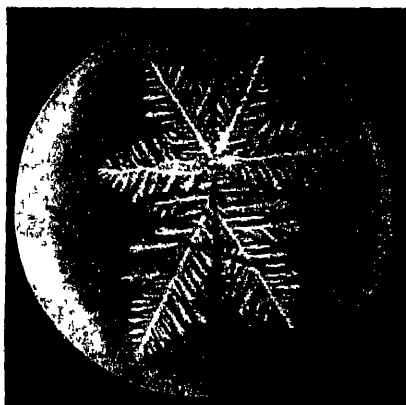


Fig 55

gefälle gegen die Kristalloberfläche zu, an welcher die Lösung naturgemäß gerade eben gesättigt ist. Dem Verlauf der Niveaufachen der Konzentration und dem dadurch bedingten der Diffusionsstromlinien (Fig 53) gemäß muß sich das Wachstum an Ecken und Kanten rascher vollziehen, zumal da auch für Ableitung der Kri-



stallisationswärme die gleichen Niveauflächen und Stromlinien maßgebend sind, somit Ecken und Kanten rascher erkalten. So müssen notwendig die als Kristallskelette bezeichneten Kristallitenformen entstehen, welche z. B. als Schneeflocken

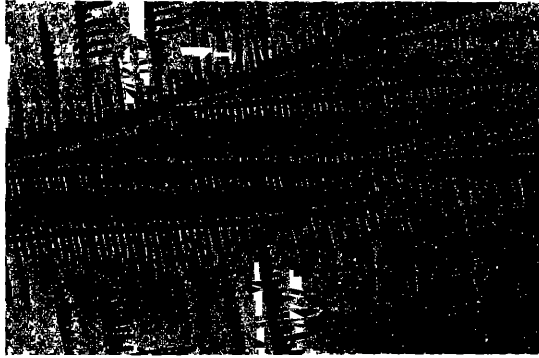


Fig 56

sterne (Fig 54<sup>1</sup>) allgemein bekannt sind, aber auch durch Einbringen eines Kristallisationskerns in überkühltes Wasser in größeren Dimensionen erhalten werden können, wie Fig 55 zeigt<sup>2</sup>)

Prüfung dieser Deutung war möglich, insofern beim Wachsen von Kristallen in festen polymorphen Modifikationen bei deren Umwandlung, wobei wegen Mangel eines Diffusionsstroms nur die Kristallisationswärme Störungen veranlassen konnte, die Neigung zur Skelettbildung bei gleicher Wachstumsgeschwindigkeit bedeutend geringer sein mußte und ebenso bei Kristallisation in Lösungen, wenn durch Bewegung der

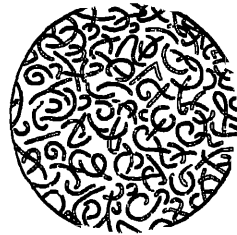


Fig 57

1) Nach Wilson A Bentley, Monthly Weather Review for 1902, June 10, s. a G Hellmann, Schneekristalle 1893

2) Nach B Weinberg, Physik Zeitschr 9, 645, 1908 S. a H Schoentjes, Fleurs de la glace, Gand 1905

Kristalle (Hin- und Herrollen derselben durch Verschiebung des Deckglases) die Ausbildung eines Hofes milder übersättigter Lösung verhindert wurde

Die Beobachtungen bestätigten dies und ergaben damit zugleich eine Methode, jene für die Zwecke der Kristallanalyse hundertfachen Verzerrungen zu vermeiden. Weiter wurde der



Fig 58

Schluß gezogen, eine Substanz, die in Kristallskeletten auftritt, müsse notwendig in der Flüssigkeit, aus welcher sie sich ausscheidet, in Lösung vorhanden sein, da sonst ein Konzentrationsgefälle nicht vorhanden wäre<sup>1)</sup>

1) Besonders schöne Kristallskelette (Fig 56) bilden sich aus Salmiaklösungen. Artur Rosenthal (Sitzb d Kgl Bayr Akad 1908, 4 Jan) ist der Meinung, Salmiak bilde überdies konkave

Schwieriger war die Deutung der gekrummten und verzweigten Kristalliten (Fig. 57 nach F. Zirkel, Fig. 59

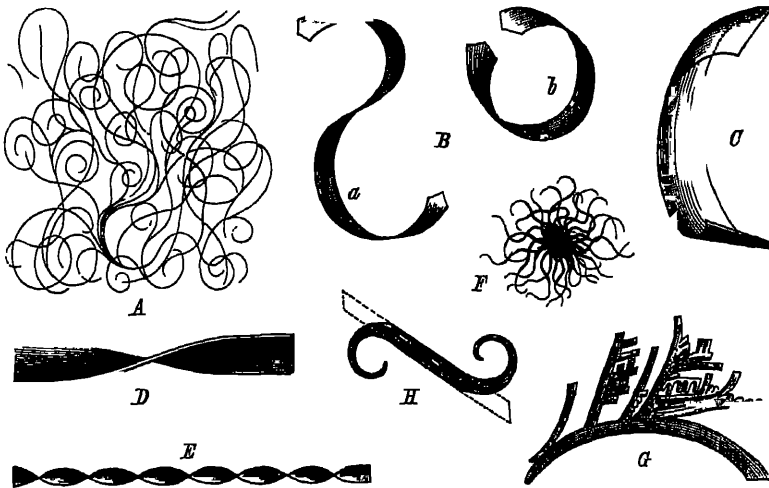


Fig 59

nach eigenen Beobachtungen), welche sich aber gleichfalls im großen als Eisblumen an Fensterscheiben im Winter beobachten lassen. Fig 58 zeigt eine Photographie der letzteren nach Wilson J. Bentley<sup>1)</sup> Der Umstand, daß häufig Trichtern (d. h. vermuthlich infolge von Strömungen, bedingt durch Kontaktbe-

Polyeder, wie sie die bisherige Kristallographie nicht kennt (vgl. auch Fr. Slavik, Zeitschr. f. Kristallogr. 36, 272, 1902). Da man ähnliche Skelette auch mit Jodoform, Kampfer usw. erhält, die wohl keine konkaven Polyeder bilden, und da auch keine konstanten Winkel nachgewiesen sind, möchte ich die Annahme bezweifeln.

1) Wilson J. Bentley, Monthly Weather Review Studies of frost and ice crystals, 35, 348, 397, 439, 512, 584, 1908

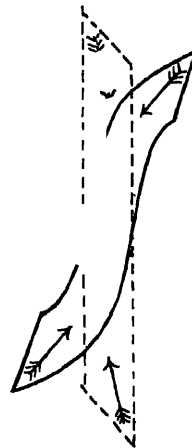


Fig 60

wegung an der Kristalloberfläche, haarförmig dünn ausgebildete Kristalle), bei der allmählichen Verdickung sich plötzlich gerade streckten oder zersprangen und dabei neue Zweige aussandten, schien darauf hinzuweisen, die Biegung solcher dünnen Kristalle sei eine elastische und die elastische Spannung werde durch fortgesetzte Anlagerung von Stoff verstärkt, bis die Reibungswiderstände usw., welche sie aufrecht erhalten, nicht mehr zureichen. Ein öfters beobachteter Zusammenhang der Krümmung mit der Form der Kristalle schien weiter darauf hinzuweisen, bei Abwesenheit von Flüssigkeitsströmungen sei die deformierende Kraft die Oberflächenspannung, welche den Kristall zu einer Kugel abzurunden sucht und die Ecken um so starker einwärts drückt, je spitziger sie sind (Fig 60)<sup>1)</sup> Jede andere Erklärung schien ausgeschlossen mit Rücksicht auf Kristalldefinition, Raumgittertheorie und die Theorien der Polymorphie und Amorphie.

1) O L e h m a n n , Molekularphysik I, 366, 1888

## XII. Die Entdeckung der Umwandlungstemperatur.

Bald wurde ich aber in dieser Auffassung dennoch wankend, denn immer klarer ergab sich bei sorgfältiger Überlegung aus meinen Versuchsergebnissen, die auf S 46 dargelegte Theorie der Polymorphie könne unmöglich richtig sein.

Bei Schwefel, Quecksilberjodid und einigen anderen Stoffen hatte Mitscherlich<sup>1)</sup> gefunden, daß Erhitzen über eine bestimmte „Grenztemperatur“ erforderlich ist, um die polymorphe Umwandlung hervorzurufen — welche nach seiner Meinung, wie oben dargelegt, einfach auf Umlagerung der Moleküle zu einem andern Raumgitter beruhen sollte. Die Temperaturerhöhung schien die Entstehung einer Art Spannung in dem Raumgitter zu bewirken, und wenn diese ausreichend war, die innere Reibung der Ruhe (die Elastizitätsgrenze) zu überwinden, so konnte das Raum-

1) E Mitscherlich, Ann de chim et phys 24, 264, 1823, Pogg Ann 28, 116, 1833, 88, 328, 1853 Ich sehe mich genötigt, auf die Geschichte der Entstehung des Begriffs der Umwandlungstemperatur näher einzugehen, als eigentlich nötig wäre, weil die meisten Lehrbücher eine unzutreffende, mit meinen Angaben in Widerspruch stehende Darlegung geben, ohne Rücksicht auf meine Publikationen. Beispielsweise verweist W Nernst in seiner Theoretischen Chemie 5 Aufl 1907 lediglich auf eine von W Schwarz (einem seiner Schüler?) gegebene Literaturzusammenstellung, welcher zufolge man glauben könnte, wie auch in der 4 Aufl S 620 angenommen wird, die Entdeckung der Umwandlungstemperatur sei J H van't Hoff zuzuschreiben Vgl dagegen A Arzruni, Physik Chemie d Kristalle, Braunschweig 1893, S 31, Bakhuis Roozeboom, die heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig 1901, S 110 u 127 u O Lehmann, Flussige Kristalle 1904, S 187

gitter nicht mehr bestehen bleiben, es mußte in ein anderes umklappen. Zur Wiederherstellung der früheren Raumgitteranordnung mußte die Temperatur erniedrigt werden bis zu einer andern Grenztemperatur, d. h. bis zum abermaligen Auftreten einer inneren Spannung, welche umstände war die innere Reibung (Elastizitätsgrenze) des neuen Raumgitters zu überwinden<sup>1)</sup>.

Mitscherlichs eigene Worte sind<sup>2)</sup> „Die Kristalle des schwefelsauren Nickeloxyds, die zum prismatischen Systeme gehören, ändern sich in diese (die dimorphe tetragonale) Form (Quadrat-Oktaeder) auf eine recht merkwürdige Weise um. Wenn man nämlich die prismatischen Kristalle in einem verschlossenen Gefaße dem Sonnenlichte (im Sommer) aussetzt, so verändert sich die Lage der kleinsten Teile in der festen Masse, ohne daß ein flüssiger Zustand entsteht, und wenn man nach einigen Tagen die Kristalle, die noch ganz die vorige Form auf der Oberfläche beibehalten, entzweibricht, so bestehen sie aus Quadratoktaedern .. Die Versuche .. beweisen, daß die Atome der festen Körper, wenn gewisse Umstände eintreten, die eine andere Anordnung der Atome (eine andere Kristallform) notwendig machen, gegeneinander verschiebbar sind“. Ferner.<sup>3)</sup> „Sublimiert man . . . Quecksilberjodid, so erhält man schöne gelbe kristallnische Blätter, schmilzt man es, so erhält man eine kristallnische gelbe Masse, wenn die Temperatur der gelben Masse bis zu einem bestimmten Punkt

1) E. Mitscherlich, Pogg Ann 11, 326, 1827.

2) E. Mitscherlich, Pogg Ann 28, 117, 1833 Einzelnes ist hier durch gesperrten Druck deutlicher hervorgehoben

3) Sehr gut eignet sich zu dem Versuche das Kristallisationsmikroskop. Man verwendet eine sehr dünne geschmolzene Schicht unter ebenem Deckglas. Auch die Sublimation läßt sich beobachten, wenn man ein erhitztes Uhrglas, die konkave Seite nach unten, auf einen Objektträger mit einigen Körnchen der Substanz auflegt und nun erwärmt (O. L.).

sinkt, so ändert sich die gelbe Farbe plötzlich in eine intensiv rote um, wie man sie bei diesem Präparat gewöhnlich zu bemerken pflegt. . . . Die Veränderung geht plötzlich und ruckweise vor sich; manchmal kann man einzelne Kristalle unverändert bis zu gewöhnlicher Temperatur erkalten lassen, ohne daß sie sich verändern, stoßt man aber an das Papier, worauf sie liegen, oder berührt man sie, so findet diese Veränderung plötzlich statt. Diese plötzliche Farbenveränderung hängt also offenbar von einer anderen Anordnung der Teile ab; und deutlich bemerkt man auch, wie Kristalle, welche eine große ebene Fläche haben, bei dieser Veränderung sich krummen und aufblättern. Man kann diese roten Kristalle durch Erwärmen wieder gelb machen, ohne sie schmelzen oder sublimieren zu brauchen, wenn man nur etwas vorsichtig verfährt, und dabei gleichfalls den plötzlichen Übergang der roten Farbe in die gelbe beobachten“.

Bezüglich des Schwefels schreibt Mitscherlich<sup>1)</sup>: „Wenn die Kristalle, die auf die bekannte Weise durch Schmelzen des Schwefels dargestellt werden, noch heiß von der kompakten Masse getrennt werden, oder wenn man kleinere Mengen derselben bereitet und wenn sich erst nur wenige Kristalle gebildet haben, den flüssigen Schwefel abgießt, so verändern sie sich langsam, indem von einzelnen Punkten diese Veränderung ausgeht und mehrere Tage vergehen, bis sie vollendet ist. . . . Diese Veränderung beruht nach der allgemeinen Annahme darauf, daß bei derselben die einzelnen Teile ihre Lage verändern und nach derselben ein Kristall aus einer großen Zahl der andern Form, der rhombenoktaedrischen besteht. . . . Laßt man die kristallisierte Masse im Topf erkalten, so verändert sie sich sehr schnell, weil durch die Zusammenziehung, welche durch die Erkaltung bewirkt wird, eine Spannung und ein Zerreißen und Zerbröckeln stattfindet, wodurch wie durch Zerstoßen die Umänderung bewirkt wird“.

1) E Mitscherlich, Pogg Ann 88, 328, 1853

Frankenheim<sup>1)</sup> machte ähnliche Beobachtungen bei Salpeter. Er äußert sich „Die Salpetergattung, wenn man mir diesen Ausdruck erlauben will, hat also zwei Arten, eine prismatische, welche ich mit  $\alpha$  bezeichnen will und eine rhomboedrische  $\beta$ . Beide entstehen und erhalten sich in Temperaturen von  $-10^{\circ}$ , der niedrigsten, bei der ich beobachtet habe, bis wahrscheinlich gegen  $300^{\circ}\text{C}$ . Aber nur  $\alpha$  ist innerhalb dieses Temperatur-Intervalls normal.  $\beta$  geht durch verschiedene Ursachen, namentlich wenn es mit einem Krystall der Art  $\alpha$  berührt wird, in diese Art über,  $\beta$  ist also anormal. Oberhalb einer Übergangstemperatur<sup>2)</sup> die  $\vartheta$  sein mag, ist jedoch  $\beta$  normal und zwar so sehr, daß  $\alpha$ , sobald es bis zur Temperatur  $\vartheta$  erwärmt wird, plötzlich in  $\beta$  übergeht. Ich werde bei Fortsetzung dieser Arbeit Gelegenheit haben, dieselbe Anomalie auch bei andern Stoffen nachzuweisen, daß von zwei isomeren Arten sich eine um so leichter bildet, je höher die Temperatur ist, solange diese nur eine gewisse Größe nicht erreicht hat, aber sogleich zerstört wird, sobald diese Temperatur überschritten wird. Die Ursache scheint mir in folgendem zu liegen. Es ist eine bis jetzt ohne Ausnahme bestehende Regel, daß mit dem Steigen der Temperatur der Widerstand der festen Teile eines Körpers gegen irgendeine äußere Kraft abnimmt. Man ist daher wohl berechtigt, dieses Gesetz der molekularen Kräfte auch auf den Übergang isomerer Arten anzuwenden. In dem ganzen Temperaturintervall, wo zwar zwei Arten bestehen können  $\alpha$  und  $\beta$ , aber nur  $\alpha$  normal ist, wird die Verwandlung von  $\beta$  in  $\alpha$ <sup>3)</sup> um so leichter eintreten, je größer die Beweglichkeit der Teile, je höher also die Temperatur ist, vorausgesetzt, daß diese noch

1) M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. 92, 363, 1854.

2) Siehe auch Frankenheim, Journ. f. prakt. Chemie 54, 459, 1851 und 16, 13, 1839. Dort heißt die Temperatur „Grenztemperatur“.

3) Im Original sind  $\alpha$  und  $\beta$  verwechselt (O. L.).



nicht die Höhe erreicht hat, welche den Übergang in  $\beta$  bedingt. Auf diese Weise findet, wie ich glaube, die bei dem Übergange dimorpher oder isomerer Körperarten sehr gewöhnliche Erscheinung, daß die minder hohe Temperatur erzeugt, was die höhere zerstört, ihre Erklärung.“ Eine Überhitzung von  $\alpha$  über die Grenztemperatur ist, wie man sieht, nicht möglich, die Rückumwandlung erfordert dagegen eine „Umwandlungskraft“, die z. B. durch einen Kristall von  $\alpha$  ausgeübt werden kann.

An anderer Stelle äußert sich Frankenheim<sup>1)</sup> „Wenn der Schwefel, dessen Kohäsionskräfte schwach, und dessen Teile auch in der Kalte noch verhältnismaßig beweglich sind, Jahre bedarf, um den in gewöhnlicher Temperatur normalen Zustand zu erlangen, obgleich diese nur etwa  $90^{\circ}$ — $100^{\circ}$  unterhalb der Grenztemperatur liegt, so wird man über die kaum merklichen Fortschritte, welche die Verwandlung bei kohärenteren Körpern macht, nicht erstaunen können. Bei dem härteren Kalkspate, wo die Grenztemperatur der Glühhitze, d. h. etwa  $600^{\circ}$  C nahe ist, wird die Umgestaltung in gewöhnlicher Temperatur fast nur bei Auflösungen beobachtet. Bei der Kieselerde, deren Grenztemperatur in den stärksten Hitze-graden liegt, die man künstlich hervorbringen kann, ist die Wirkung in gewöhnlicher Temperatur völlig unmerklich und es bedarf schon einer starken Wärme, ehe die Umwandlung bemerklich wird.“

Obschon also Frankenheim die polymorphen Modifikationen als isomere Stoffe bezeichnet, stellt er sich doch (ebenso wie Mitscherlich) vor, vermutlich auf Grund ähnlicher Anschauungen, wie sie neuerdings Barlow und W. J. Pope<sup>2)</sup> darlegen, die Kohäsion hindere die molekulare Umlagerung, bei Berührung der labilen Modi-

1) M. L. Frankenheim, Journ. für prakt. Chemie 54, 461, 1851.

2) W. Barlow und W. J. Pope, Trans. of the chem. soc. 93, 1529, 1908.

fikation  $\beta$  mit  $\alpha$  trete eine von  $\alpha$  ausgeübte molekulare Kraft, nennen wir sie „Umwandlungskraft“ in Tätigkeit, welche die der Umwandlung entgegenstehende innere Reibung überwindet, um so mehr, je geringer diese, d. h. je höher die Temperatur ist, bis schließlich bei der Übergangstemperatur auch die Umwandlungskraft, die sich mit steigender Temperatur vermindert, erlischt und  $\beta$  auf keine Weise mehr in  $\alpha$  verwandelt werden kann, welches bei jener Temperatur überhaupt nicht mehr existenzfähig ist (woher auch das Verschwinden der Umwandlungskraft).

Ohne von diesen Beobachtungen und Ideen Frankenhaims Kenntnis zu haben, wurde ich durch meine kristallanalytischen Versuche auf dasselbe Gebiet geführt, denn die Bemühungen, die Kristallform des Ammoniumtrats mikroskopisch zu bestimmen, endeten mit dem Ergebnis, dieser Stoff besitze vier (neueren Bestimmungen zufolge<sup>1)</sup> sogar fünf feste polymorphe Modifikationen. Bei diesen nun entdeckte ich die Existenz scharfer Umwandlungstemperaturen (im Falle der Berührung beider Modifikationen), welche im Gegensatz zu Mitscherlichs und Frankenhaims Grenz- bzw. Übergangstemperatur überschritten werden konnten, falls die Modifikationen sich nicht berührten. Bei der Umwandlungstemperatur waren  $\alpha$  und  $\beta$  gerade im Gleichgewicht, unterhalb derselben war  $\alpha$  normal (oder stabil) darüber  $\beta$ . Nicht nur unterhalb, sondern auch über der Umwandlungstemperatur können beide Modifikationen existieren. Freilich mag eine höher gelegene Grenztemperatur existieren, über welche hinaus  $\alpha$  nicht mehr existieren kann, vielleicht auch eine tiefer gelegene, unterhalb welcher  $\beta$  überhaupt nicht mehr existenzfähig ist. Mit der Umwandlungstemperatur, welche Berührung der beiden Modifikationen voraussetzt, dürfen diese Frankenheim'schen Übergangstemperaturen aber nicht verwechselt werden. Die stabile Existenz, das Existenzgebiet,

<sup>1)</sup> O. Lehmann, Zeitschr. f. Krist. 1, 97, 1877, Ann. d. Phys. 21, 181, 1906.

einer jeden Modifikation ist durch zwei Umwandlungstemperaturen bestimmt<sup>1)</sup> So besteht die reguläre zwischen 161 und 125,6°, die tetragonale zwischen 125,6 und 82,8°, die monokline zwischen 82,8 und 32,4°, die rhombische zwischen 32,4 und —16° und eine weitere (hartere) tetragonale von —16° vermutlich bis zum absoluten Nullpunkt, jedenfalls bis zur Temperatur der flüssigen Luft<sup>2)</sup>. Daß Frankenheim die Existenz der Umwandlungstemperatur entgangen ist, obschon er die Umwandlungsvorgänge sogar mittels eines mit Drehtisch versehenen Polarisationsmikroskops beobachtete, beruht darauf, daß sein Mikroskop nicht mit der erst später von mir eingeführten Heiz- und Kuhlvorrichtung versehen war, welche ermöglicht, rasch ein Temperaturgefälle im Gesichtsfeld herzustellen und dieses konstant zu halten oder zu ändern. Auf solche Art wird es nämlich möglich, die (der Umwandlungstemperatur entsprechende) Grenze zweier Modifikationen  $\alpha$  und  $\beta$  (Fig 6ra) in

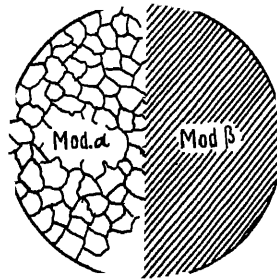


Fig 6ra.

die Mitte des Gesichtsfeldes zu bringen und zu konstatieren, daß je nach der Änderung der Temperatur eine Verschiebung in einem oder entgegengesetzten Sinne (nach links oder rechts) eintritt, d. h. daß sich bei Überschreitung der Umwandlungstemperatur die Modifikation  $\alpha$  in  $\beta$ , bei Unterschreitung  $\beta$  in  $\alpha$  umwandelt. In diesem Sinne kann man deshalb sagen „Die Entdeckung der Umwandlungstemperatur ist eine natürliche Folge der Konstruktion und Anwendung des Kristallisationsmikroskops“<sup>3)</sup>.

1) Derartige Modifikationen nannte ich später „enantiotrope“

2) Die von mir (1875) bestimmten Temperaturen waren noch nicht genau. Für meine Zwecke waren Präzisionsmessungen unnötig. Genauere wurden auf meine Veranlassung von Vogt (1910) ausgeführt.

3) Wer sich die geringe Muhe macht, die Umwandlungen des Ammoniumnitrats nach dem Erstarren aus dem geschmol-

Diese Entdeckung steht im Widerspruch zu Mitscherlich's<sup>1)</sup> und Frankenheims Auffassung der polymorphen Umwandlung als einer „molekularen Umlagerung“, denn, handelte es sich um Überwindung der inneren Reibung<sup>2)</sup> durch die Umwandlungskraft, so mußte sowohl bei der Umwandlung in einem wie im andern Sinne (über oder unter der Umwandlungstemperatur) Wärme entstehen, während in Wirklichkeit die Umwandlung bei steigender Temperatur mit Warmeverbrauch, die Rückumwandlung mit Freiwerden von Wärme verbunden ist, ganz wie eine Dissoziationserscheinung speziell Dissoziation wasserhaltiger Salze und sog Molekularverbindungen (Verbindungen mit Kristallalkohol, Kristallbenzol, Kristallchloroform usw.)

Auf die große Ähnlichkeit der polymorphen Umwandlung mit solchen Dissoziationserscheinungen wurde ich ebenfalls durch Versuche mittels des Kristallisationsmikroskops aufmerksam. Daß aber z. B. Kristallwasserverbindungen nicht einfach als ineinandergestellte Raumgitter von Salz und Eis d. h. als Mischkristalle dieser Stoffe betrachtet werden können, wie häufig angegeben wird, habe ich schon damals daraus erschlossen, daß die Eigenschaften nicht, wie ich es bei meinen Mischkristallen nicht isomorpher Körper gefunden hatte,

zenen Zustand oder beim Auskristallisieren aus Lösungen unter diesem Mikroskop, namentlich bei gekreuzten Nicols, selbst zu beobachten, wird das Instrument rasch schätzen lernen

1) Nach W Ostwald, (Lehrb. d. allgem. Chemie 2, 395, 1893) soll schon Mitscherlich in unveröffentlichten Papieren die Umwandlungstemperatur erwähnen. Dies ist nicht glaubhaft, es liegt wohl eine Verwechslung mit Grenztemperatur vor.

2) Ungeachtet des Bekanntwerdens zahlreicher Umwandlungstemperaturen bei chemischen Dissoziationsvorgängen gelangte man nicht zur Entdeckung der Umwandlungstemperatur bei polymorphen Modifikationen, weil man dem Satze „corpora non agunt nisi fluida“ die innere Reibung als wesentliches Hemmnis der Umwandlung in diesem Fall betrachtete. Siehe auch W Gibbs, Thermodynamische Studien 1876, deutsch von W Ostwald, Leipzig 1892, S. 43, Anmerk.

mittlere zwischen denjenigen der beiden Komponenten sind und daß die Mischung nur in bestimmten stochiometrischen Proportionen, nicht in veränderlichen Verhältnissen stattfindet. Allerdings läßt sich der leichten Zersetzlichkeit wegen das Molekulargewicht nicht auf dem üblichen Wege experimentell bestimmen, ebensowenig die Struktur nach der chemischen Strukturtheorie, daraus folgt aber lediglich, daß diese chemischen Methoden nicht ausreichend sind, jede Verschiedenheit der Moleküle zu entdecken und daß man polymorphe Modifikationen nicht ohne weiteres als chemisch identisch betrachten darf<sup>1)</sup> Die Aufnahme meiner Entdeckung war demgemäß eine durchaus ablehnende, wie man sich leicht bei Durchsicht der Hand- und Lehrbücher, welche diesen Gegenstand betreffen, überzeugen kann Manche waren der Meinung, die Bildung einer polymorphen Modifikation sei weit mehr als von der Temperatur von der Beschaffenheit der Reagentien und Lösungsmittel, die bei der Darstellung der Substanz verwendet worden waren, abhängig, insofern diese die Zusammenlagerung der Moleküle im statu nascendi zu dieser oder jener Raumgitteranordnung begünstigten, andere waren der Meinung, mit Hilfe des Mikroskops, dessen Gebrauch ihnen nicht geläufig war und daher unsicher schien, konnten überhaupt keine zuverlässigen Resultate erzielt werden, selbst nicht unter Anwendung der Photographie usw<sup>2)</sup> Daß durch spätere eingehende quantitative Untersuchungen auf dem gewöhnlichen Wege unter Anwendung großer Mengen der Substanzen meine Resultate ausnahmslos Bestätigung fanden, vermochte merkwürdigerweise das abfällige Urteil über meine mikroskopische Methode nicht zu ändern Erst J H van't Hoff's Übertragung des für die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von Druck geltenden thermodynamischen Satzes auf die Umwandlungstemperatur, d. h. die Zauberkraft der mathematischen Formel, verschaffte der letzteren Anerkennung.

1) Siehe auch O L e h m a n n, Flüssige Kristalle und das Avogadro'sche Gesetz, Zetschr f phys Chem 71, 355, 1910

2) Vgl W N e r n s t, Theoret Chemie, 5 Aufl S 635, 1907.  
L e h m a n n, Flüssige Kristalle 6

Nachdem nun durch die Entdeckung der Umwandlungstemperatur nachgewiesen worden ist, daß Polymorphie nicht einfach auf Änderung des Raumgitters beruhen kann, nachdem weiter die Auffindung wahrer Plastizität der Kristalle gelehrt hat, daß durch Deformation die Eigenschaften der Kristalle, insbesondere auch Schmelzpunkt und Löslichkeit sich nicht ändern, bleibt nur übrig anzunehmen, die Analogie der Umwandlungsvorgänge mit den Dissoziationerscheinungen sei nicht nur eine äußerliche, es finde vielmehr eine Änderung der Moleküle selbst statt, es handle sich um eine Art Isomerie, zu deren genauer Analyse die chemischen Methoden nicht zureichen <sup>1)</sup>

1) Frankenheim, Journ f prakt Chem 16, 1, 1839, gebraucht den Ausdruck „isomer vom physikalischen Standpunkt aus“, woraus wohl die Bezeichnung „physikalische Isomerie“ entstanden ist Vgl auch A Naumann, Molekularverbindungen, Heidelberg, Winter 1872, S 53

### XIII. Doppelte Sättigung und Aufzehrungserscheinungen.

Zu dem gleichen Schluß wie die Entdeckung der Umwandlungstemperatur fuhrte der Umstand, daß aus derselben Lösung nebeneinander verschiedene Modifikationen auskristallisieren können. Durch meine Studien über die Entstehung kristallinischer Niederschläge war ich nämlich zu dem Ergebnis gelangt, „Bedingung jeder Kristallisation sei „Löslichkeit“<sup>1)</sup> Eine unlösliche Substanz chemisch niedergeschlagen gibt keinen kristallinen Niederschlag, weil die Konzentration so rasch anwächst, daß die Moleküle keine Zeit haben, sich zu Kristallen zu ordnen, besonders wenn die Lösung zähflüssig ist. Kann sich aber die Substanz in dem einen Reagens lösen, so wird durch Zerstörung desselben (infolge der Reaktion) die Konzentration dieser Lösung allmählich soweit erhöht, daß sich nur vereinzelte Kristallisationskerne bilden und die Moleküle trotz der Langsamkeit der Diffusion aus größeren Abständen zuströmen vermögen.

Beispielsweise zeigt Fig. 61b verschiedenartige Chlorsilbernieder-

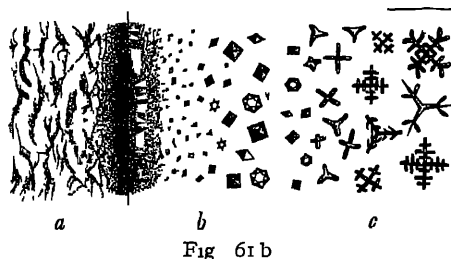


Fig. 61b

1) Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 1, 433, 1877. Der Satz „Kristallisation setzt Lösung voraus“ stimmt übrigens überein mit Grahams Satz „Kristalloide sind diffusionsfähig“. Löslichkeit und Diffusionsfähigkeit sind allerdings nicht proportional, auch zeigen Kolloide schwache Diffusion. Vgl. auch S. 277.

schlage, nämlich a den Niederschlag von Silbernitrat- und Chlorkaliumlösung, b den Niederschlag von salpetersaurem Silberammoniak mit Salzsäure und c Chlorsilberkristalle, die sich aus verdunstender Lösung in Ammoniak bilden

Die letzteren Kriställchen zeigen Skelettbildung, welche, wie bereits auf S 68 erwähnt, ebenfalls Löslichkeit der Substanz voraussetzt, da sie hauptsächlich durch das stärkere Konzentrationsgefälle an Ecken und Kanten (d h den hierdurch bedingten stärkeren Diffusionsstrom an den genannten Stellen) zustande kommt

Kristallisieren also zwei polymorphe Modifikationen nebeneinander aus derselben Flüssigkeit aus, so ist zu schließen, sie seien beide in derselben gelöst enthalten, was nur bei Verschiedenheit ihrer Moleküle möglich ist.

Der Lösungszustand wird außerdem bewiesen durch die Verschiedenheit der Löslichkeit, die durch die Aufzehrungserscheinungen zum Ausdruck kommt Die gesättigte Lösung der leichter löslichen labilen Modifikation ist nämlich übersättigt in bezug auf die Kristalle der schwerer löslichen stabilen Letztere müssen also in Gegenwart der ersteren wachsen, wodurch aber die Lösung ungesättigt wird in bezug auf diese Die labilen Kristalle lösen sich somit fortwährend auf, sobald ein Kristall der stabilen Modifikation in die Lösung eingebracht wird, mit welcher sie zuvor im Gleichgewicht waren, sie werden, wie man zu sagen pflegt, von der stabilen Modifikation, d. h. derjenigen mit geringerer Löslichkeit aufgezehrt<sup>1)</sup>.

Frankenheim<sup>2)</sup> schreibt bezüglich des Salpeters „Die Prismen sind offenbar milder löslich als die Rhomboeder

1) Ein gutes Demonstrationsobjekt für dieses Aufzehren ist naphthylaminsulfosaures Natrium, welches man aus stark konzentrierter Lösung zwischen gekreuzten Nicols auskristallisieren läßt Es erscheinen zuerst große graue oder gelbliche Blätter der labilen Modifikation, in welche da und dort durch die in bunten Farben erglänzenden Tafeln der stabilen Modifikation Löcher eingefressen werden, die sich immer weiter ausdehnen, bis die labile Modifikation vollständig verschwunden ist (Fig 62)

2) M L Frankenheim, Pogg Ann 92, 358, 1854



In einer Flüssigkeit, in welcher diese kaum merklich fortwachsen, indem sie gesättigt ist und nur durch Verdampfung neuen kristallisierbaren Stoff herzugeben imstande ist, ist der prismatische Salpeter übersättigt. Er findet noch viel kristallisierbaren Stoff vor und kann sich daher mit großer Schnelligkeit über einen weiten Raum verbreiten und da fortwachsen, wo der leichter lösliche rhomboedrische Salpeter sich auflöst“ Schon früher<sup>1)</sup> schreibt er „Wo nun die Prismen in die Nähe der Rhomboeder kommen, werden diese zerstört. Sie werden entweder aufgelöst, indem die sie umgebende, vorher gesättigte Flüssigkeit einen Teil ihrer festen Bestandteile an den prismatischen Salpeterkristall abtrifft und dadurch in den Stand gesetzt wird, wieder etwas von dem rhomboedrischen, auflöslicheren Salpeter aufzunehmen, so daß die Prismen sich so lange auf Kosten der Rhomboeder vergrößern, bis diese verschwunden sind, oder das Rhomboeder



Fig 62

kommt durch eine der Bewegungen, an denen es in einer kristallisierenden Flüssigkeit niemals fehlt, mit einem Prisma in Berührung, zerfällt dann augenblicklich in kleine prismatische Kristalle und wächst dann weiter und wirkt auf andere Rhomboeder, als wäre es ursprünglich als Prisma ausgeschieden“

Diese Erklärung der Aufzehrungserscheinungen fand zunächst keine Beachtung, weil man damals noch annahm, jede Lösung habe nur einen einzigen Sättigungspunkt ebenso wie der gelöste Stoff. Die Erkenntnis, daß dies nicht

<sup>1)</sup> M L Frankenheim, Journ f prakt Chem. 16 2, 1839  
Siehe auch Koláček, Wied Ann 15, 38, 1882

zutrifft, daß man nicht von einer „gesättigten Lösung“ überhaupt sprechen kann, sondern daß man angeben muß, in bezug auf welche Modifikation die Lösung gesättigt ist, wurde erst durch Untersuchung zahlreicher Aufzehrungsvorgänge gewonnen<sup>1)</sup>, in Verbindung mit einer von Kirchhoff<sup>2)</sup> herrührenden Betrachtung über die Dampftensionen von Wasser und Eis (s S 89)

Unterhalb der Umwandlungstemperatur ist die eine Modifikation die stabile, d h sie besitzt die geringere Löslichkeit (und Dampftension), darüber die andere Auch bei Gegenwart eines Lösungsmittels hat man somit eine „Umwandlungstemperatur“, derart, daß geringe Überschreitung derselben in einem oder anderem Sinn Umkehrung des Aufzehrungsvorgangs veranlaßt, während derselbe bei der Umwandlungstemperatur selbst zum Stillstand kommt Die Menge der vorhandenen Flüssigkeit bzw des Dampfes ist dabei völlig gleichgültig, es genügt eine unsichtbar dünne Schicht, welche die beiden Modifikationen trennt, die sich aber auch da und dort direkt berühren, somit direkt ineinander umwandeln können Dabei kann man leicht erkennen, daß die Umwandlungstemperaturen im feuchten und im trockenen Zustand übereinstimmen Dies ist, wie J H van't Hoff gezeigt hat, eine Konsequenz der Thermodynamik<sup>3)</sup> und hat praktische Bedeutung, insofern die Messung der Umwandlungstemperatur im ersten Fall, weil keine trennende Spalte entstehen, experimentell wesentlich genauer ausgeführt werden kann Aus der Tatsache, daß ein Teil der polymorphen Modifikationen Vorwärts- und Rückwärtsumwandlung (wie angegeben) gestattet, welche Eigenschaft ich Enantiotropie

1) Siehe O L e h m a n n, Molekularphysik, Bd 2, S 151 u 1888, Zeitschr f physik Chem 9, 671, 1892, Flüssige Kristalle 1904, S 159

2) G K i r c h h o f f, Pogg Ann 113, 206, 1858

3) Hierdurch wird zugleich bewiesen, daß nicht, wie Mitscherlich, Frankenheim, Gibbs u a annehmen, der Verwandlung im festen Zustande ein Reibungswiderstand sich entgegenstellen kann

nannte, während andere sich so verhalten, als ob ihre Umwandlungstemperatur höher als der Schmelzpunkt lage, so daß immer eine Modifikation ausschließlich stabil, die andere labil ist (Monotropie<sup>1)</sup>), glaubte ich früher schließen zu können, die Verschiedenheit der Moleküle bestehe in einer Art Polymerie bzw. Metamerie. Diese Vermutung hat sich in der Folge nicht bestätigt, denn von zwei chemisch analogen Stoffen kann der eine in enantiotropen, der andere in monotropen Modifikationen auftreten<sup>2)</sup>. Entropie und Monotropie können somit nicht grundsätzlich verschieden sein wie Polymerie und Metamerie, jedenfalls besteht aber eine molekulare Verschiedenheit der Modifikationen, wenn sie auch zur Zeit nicht näher präzisiert werden kann.

Sicher müssen wir uns z. B. in einer Lösung von Ammoniumnitrat, aus welcher sich zwei verschiedene Modifikationen ausscheiden, beide Modifikationen gleichzeitig in Lösung vorhanden denken. Wie ist dies aber möglich, da doch bei inniger Berührung ihrer Moleküle, wie sie in der Lösung häufig eintreten muß, sofort Umwandlung eintreten sollte, also eigentlich nur die stabile Modifikation dauernd gelöst sein konnte? Die Dissoziationstheorie gab die Aufklärung<sup>3)</sup>. Tatsächlich wird sich beständig solche Umwandlung vollziehen, gleichzeitig aber auch infolge Verschiedenheit der Temperatur der einzelnen Moleküle Rückbildung der labilen Modifikation, so daß das Mengenverhältnis dasselbe bleibt, d. h. es stellt sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen beiden Modifikationen her. Waren die beiden Modifikationen nur verschiedene Raumgitteranordnungen derselben Moleküle, so konnte von solcher gemischter Lösung und von Gleich-

1) Ein schönes Demonstrationsobjekt ist Quecksilberorthoditolyl, welches man unter ebenem Deckglas schmilzt, rasch (auf Quecksilber) abkühlt und unter dem Mikroskop wieder erwärmt. Vgl. auch Bakhuys Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig 1901, Bd. I, S. 160.

2) Siehe O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 56, 759, 1906.

3) Vgl. O. Lehmann, Molekularphysik I, 665, 1888.

gewicht der beiden Modifikationen in derselben natürlich keine Rede sein.

Man kann also behaupten die Theorie der Polymorphie ist unrichtig, eine bestimmte Art von Molekülen kann nur ein einziges Raumgitter bilden<sup>1)</sup>, eine bedeutende Vereinfachung der Molekularmechanik, welche andernfalls ein äußerst kompliziertes Wirkungsgesetz der Molekularkräfte annehmen mußte, um zu erklären, inwiefern fünf feste enantiotrope Modifikationen des Ammoniumnitrats möglich sind. Bis jetzt scheint allerdings dieses Ergebnis noch gar nicht bekannt zu sein, denn im allgemeinen wird die alte Theorie des Polymorphismus beibehalten, ohne jede Erwägung der von mir vorgebrachten Gegengründe<sup>2)</sup>

1) Vgl. O L e h m a n n, Molekularphysik, Bd II, S 413, 1889, Flüssige Kristalle S 160. Demnach gibt es keine doppelte Löslichkeit

2) Siehe z. B W B a r l o w und W J P o p e, On polymorphism, Trans of the chem soc 93, 1529, 1908, ferner G T a m m a n n, Zeitschr f. anorg Chemie 63, 304, 1909

## XIV. Die drei Aggregatzustände eines Körpers.

Die gleichen Aufzehrungserscheinungen wie in Lösungen beobachtet man in Dämpfen, die Umwandlung einer labilen in eine stabile Modifikation kann auch unter Vermittelung eines Dampfes stattfinden. Den Wachstumshöfen entsprechen Kondensations- und Verdampfungshöfe<sup>1)</sup>, der übersättigten Lösung der übersättigte Dampf. Dies gab mir Veranlassung, von einer „Löslichkeit fester (und flüssiger) Körper in Gasen“ zu sprechen, damals eine ganz neue, zu Widerspruch reizende Vorstellungsweise<sup>2)</sup>

Man beobachtet jene Höfe häufig an gefrorenen Fensterscheiben, wo sich Eiskristalle inmitten eines Beschlags überkühlter Wassertropfchen befinden. Die Theorie hat bereits Kirchhoff<sup>3)</sup> gegeben, und durch eine einfache graphische Darstellung<sup>4)</sup> erkennt man leicht, daß die beiden Dampftensionskurven sich im Gefrierpunkt schneiden müssen. Gleiches gilt für die Löslichkeitskurven enantiotroper Modifikationen, die sich im Umwandlungspunkt schneiden, wie später van't Hoff näher ausgeführt hat

Man kann nun natürlich den Einwand geltend machen, von einer „Lösung“ des Wassers im Wasserdampf könne keine Rede sein, da ja der allgemein anerkannten „Theorie der drei

1) O L e h m a n n, Molekularphysik 2, 188, 1889 und Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 671, 1892

2) Es ist nicht richtig, daß dieselbe erst von W O s t w a l d eingeführt wurde, vgl. O L e h m a n n, Physik Zeitschr. 7, 578, Anmerk. 1906

3) G K i r c h h o f f, Pogg. Ann. 103, 206, 1858

4) R C l a u s i u s, Mechanische Wärmetheorie I, 179, 1876.

Aggregatzustände eines Körpers“ zufolge die Moleküle des Wassers dieselben sein müssen wie die des Wasserdampfes, überdies auf keine Weise tatsächlich eine Verschiedenheit konstatiert werden konnte

Gleiches gilt für das Aufzählen flüssiger Tropfen durch feste Kristalle, wie solches bereits Ehrenberg (1835), Link (1839) und namentlich Vogelsang (1864) beobachtet hatten, letzterer bei Tropfen von flüssigem Schwefel



Fig 63

(Fig 63), die er für feste Körperchen (Globuliten) hielt, obschon bereits Frankenheim<sup>1)</sup> sagt „Der Schwefel erhält sich also nicht nur flüssig in einer tief unter seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur, wenn er in einer höheren gebildet war, sondern er

entsteht auch in niedriger Temperatur und erhält sich darin wie ein überschmolzener Körper“

Ich zog aus diesen Versuchen den Schluß, der flüssige Schwefel besitze unterhalb des Schmelzpunkts wie eine labile Modifikation größere Löslichkeit als die stabilen Kristalle, d. h. die Moleküle des flüssigen und gasförmigen Zustandes seien verschieden von den Kristallmolekülen wie die Moleküle polymorpher Modifikationen unter sich. Frankenheim war nicht auf diesen Gedanken gekommen, er sagt vielmehr<sup>2)</sup>: „Der Übergang von A und B ist also in vielen Beziehungen dem zwischen dem flüssigen und festen Zustand ähnlich. In beiden Fällen ist latente Wärme. Indessen darf man sich nicht dadurch verleiten lassen, den Unterschied der

1) M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. **III**, 5, 1860

2) M. L. Frankenheim, Journ. f. prakt. Chem. **16**, 14, 1839

isomeren Körper in eine Reihe zu stellen mit dem der Aggregatzustände, indem man etwa sagte, daß ein Körper verschiedene Zustände annehmen konnte, welche durch die Warmemenge bedingt werden, einen, wo die Abstoßung überwiege (gasig), einen andern, wo zwar Anziehung vorherrsche, aber nach allen Seiten mit gleicher Intensität (flüssig), und endlich mehrere Zustände, wo die Anziehung nach verschiedener Richtung ungleich sei, aber nach verschiedenen Verhältnissen und Symmetrien. Diese Ansicht wäre unrichtig, denn es ist bei Schwefel und bei Kohlenwasserstoffen ausgemacht, daß auch Flüssigkeiten einander isomer sein können, und bei dem Quecksilberjodid und vielen andern Körpern, Schwefel, Arsenik, Phosphor, Quecksilber ist es sehr wahrscheinlich. Isomere Körper sind vielmehr als ganzlich verschiedene Körper anzusehen, die nur in einer Eigenschaft übereinstimmen, und, physikalisch betrachtet, weniger Ähnlichkeit miteinander haben, als mehrere isomorphe Körper. Eine stärkere Analogie als mit den Aggregatzuständen haben sie sogar mit den verschiedenen Hydraten eines Salzes, die in ihrer Entstehung und Erhaltung in mehreren Umständen von ähnlichen Ursachen abhängen als die isomeren Körper.“

Frankenheim vermochte sich, wie man sieht, nicht freizumachen von der seit alten Zeiten allgemein durch den elementaren Unterricht eingeptragten, um nicht zu sagen „suggerierten“ Vorstellung, die sog. „drei Aggregatzustände eines Körpers“, z. B. Eis, Wasser und Dampf mußten notwendig derselbe Stoff sein, d. h. aus denselben Molekulan bestehen. Wie elementare Lehrbücher solche Dogmen vortragen, zeigt z. B. folgende Stelle<sup>1)</sup> „Alle jene Veränderungen eines Körpers wobei sein Stoff derselbe bleibt, bezeichnet man als physikalische, wird dagegen die Substanz eine andere, so findet eine chemische Veränderung statt. In allen

1) Aus A. Lipp, Lehrb. d. Chemie u. Mineralogie, Stuttgart 1908, Grab, S. 1

drei Formen (Eis, Wasser, Dampf) ist es dieselbe Substanz, die nur verschiedene Zustände, sog. Aggregatzustände angenommen hat. Wir können das feste Wasser durch Wärmezufuhr wieder in das gewöhnliche flüssige verwandeln und ebenso den Wasserdampf durch Abkühlen<sup>1)</sup>. Die Entdeckung der scharfen Umwandlungstemperaturen bei Ammoniumnitrat, in Verbindung mit der Beobachtung, daß die Modifikationen um so weicher erscheinen, je höher die Temperaturgrenzen ihres Existenzgebietes, sodann die Übereinstimmung der Aufzehrungserscheinungen bei Globuliten und

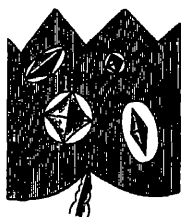


Fig 64

labilen polymorphen Modifikationen, sowie bei eigentlichen chemischen Reaktionen, z. B. bei Umwandlung von Silbernitrat in Silbersulfat beim Einbringen der Kristalle des ersteren in konzentrierte Schwefelsäure (Fig 64<sup>2)</sup>), schien mir aber schon in den ersten Jahren meiner Untersuchungen, (bevor ich erkannt hatte, daß die Art der Aggregation der Moleküle keine wesentliche Änderung der Eigenschaften des Stoffs bedingt), die molekulare Verschiedenheit der festen Kristalle und ihrer Schmelzen zu beweisen.

Allerdings machte sich sofort eine Schwierigkeit geltend, denn die Kristalle können in ihrer Schmelze wachsen, müssen also darin gelöst sein, beispielsweise mußte in der Nahe des Gefrierpunkts, d. h. oberhalb desselben, Eis im Wasser gelöst sein, obschon doch Eis über  $0^{\circ}$  schmilzt. Man kann sich aber vorstellen, die Temperaturen der verschiedenen Moleküle seien verschieden, nur die Mitteltemperatur sei höher als  $0^{\circ}$ , so daß sich an einer Stelle Wassermoleküle in Eismoleküle umwandeln, während an einer andern Stelle der umgekehrte Vorgang sich vollzieht. So entsteht eine Eislösung, deren Konzentration

1) Früher meinte man, das Eindringen des „Wärmestoffs“ veranlasse die Ausdehnung, das Schmelzen, Verdampfen usw.

2) Siehe O. L e h m a n n, Molekularphysik, Bd I, 535, 1888



von der Temperatur abhängt, wofür z. B. die Anomalie der thermischen Ausdehnung und die hohe spezifische Wärme spricht.<sup>1)</sup> Der Gefrierpunkt ist als Sättigungspunkt derselben aufzufassen.

Stoffe mit monotropen Modifikationen (wie z. B. Quecksilberorthoditolyl) können aus der Schmelze ebenso wie aus Lösungen in der einen oder andern Modifikation kristallisieren oder auch in beiden gleichzeitig, woraus zu schließen ist, die flüssige Modifikation enthalte beide feste Modifikationen in Lösung. Der leichteren Löslichkeit der labilen Modifikation in fremden Lösungsmitteln entspricht ihr niedrigerer Schmelzpunkt, d. h. die größere Löslichkeit in der eigenen Schmelze.

Ist die eine Modifikation gefärbt, so wird sich deren Anwesenheit in der Schmelze durch Auftreten einer entsprechenden Färbung geltend machen müssen. Tatsächlich besitzt z. B. Dichlorhydrochinondikarbonsäureäther von Hantzsch eine stabile farblose und eine labile grüne Modifikation. Der Schmelzfluß ist entsprechend blaßgrün.<sup>2)</sup> Metanitroparaazetoluid von Gattermann hat eine farblose und eine gelbe Modifikation. Der Schmelzfluß ist gelb. Gleiches gilt für die entsprechende Butyrylverbindung<sup>3)</sup>.

Die bereits hervorgehobene Analogie zwischen übersättigten Schmelzen und übersättigten Dämpfen nötigt, die Ergebnisse auch auf letztere zu übertragen. Da sich ein Dampf sowohl in Kristallen wie in Tropfen kondensieren kann (z. B. Wasser- oder Schwefeldampf), ist anzunehmen, er enthalte sowohl die feste, wie die flüssige Modifikation in Lösung. Insofern sich zwei verschiedene polymorphe Modifikationen daraus in Kristallen ausscheiden können, müssen auch diese in Lösung

1) Vgl. G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **63**, 304, 1909, wo diese Auffassung W. C. Röntgen zugeschrieben wird. Meine Publikation ist indeß viel früher erschienen und war Herrn Röntgen bekannt, da er zur Zeit meiner diesbezüglichen Arbeiten in A. Kundts Laboratorium dort Assistent war.

2) O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 688, 1888.

3) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. **18**, 465, 1890.

vorausgesetzt werden<sup>1)</sup> Der Gehalt eines Gases an Molekulan flüssiger und fester Modifikationen wird um so größer sein, je stärker es komprimiert wird. Bei der Ausdehnung muß daher Wärme latent werden, es erklärt sich der J o u l e - T h o m s o n - Effekt, die Abkühlung durch innere Arbeit, die z B bei L i n d e s Verfahren der Luftverflüssigung verwertet wird<sup>2)</sup> Ebenso erklärt sich der kontinuierliche Übergang der Flüssigkeit in den Gaszustand bei der kritischen Temperatur, welche ganz der „kritischen Lösungstemperatur“<sup>3)</sup> entspricht, d. h der Temperatur, bei welcher sich zwei gewöhnlich nur beschränkt mischbare Flüssigkeiten, z B Phenol und Wasser unbeschränkt mischen infolge zunehmender gegenseitiger Löslichkeit Ich befinde mich damit allerdings im Widerspruch zur Theorie von v a n d e r W a a l s , von welcher K u e n e n <sup>4)</sup> sagt „V a n d e r W a a l s nimmt nämlich noch mehr an als Kontinuität, seine Theorie postuliert nicht nur einen allmählichen Übergang zwischen den flüssigen und dampfförmigen Zuständen, sondern überdies Identität des Molekularzustandes und der Molekularbewegungen Sie ist also z B auf Substanzen, deren Moleküle sich bei Erhöhung der Dichtigkeit zu Komplexen von zwei oder mehr assoziieren, nicht ohne Modifikation anwendbar“ Nach meiner Ansicht ändern sich

1) O L e h m a n n , Zeitschr f Kristallogr 1, 123, 1877 und Molekularphysik 2, 188, 1888

2) Diese Abkühlung ist also nach meiner Auffassung nicht Folge der Arbeit gegen eine „Kohäsion“ des Gases, sondern Folge des Wärmeverbrauchs zur Umwandlung von Flüssigkeits- in Gasmoleküle, mindestens zum größten Teile Die Existenz der Inversionstemperatur weist darauf hin, daß noch ein zweiter (bisher unaufgeklärter) Vorgang in Betracht kommt

3) Dieser Ausdruck wurde von mir eingeführt auf Grund der Annahme der Übereinstimmung des Wesens beider Erscheinungen, vgl F r i c k - L e h m a n n , Physik Technik, 6 Aufl 1, 408, 1890

4) Siehe K u e n e n , Die Zustandsgleichung der Gase, Braunschweig 1907, S 33, W N e r n s t , Zeitschr f Elektrochem 16, 703, 1910

aber die Moleküle stets<sup>1)</sup> Es gibt somit keine Substanz, auf welche die Theorie ohne weiteres anwendbar ist

Man kann scheinbar hiergegen einwenden, daß, falls in der Nahe des kritischen Punktes eine Änderung der Moleküle unter Änderung des Molekulargewichts stattfände, diese Änderung nach dem Avogadro'schen Gesetze zu berechnen sein mußte, daß aber, wenn das Molekulargewicht beim Übergang der Gas- in Flüssigkeitsmoleküle und umgekehrt sich nicht änderte, dem Avogadro'schen Gesetze zufolge auch keine Änderung des Druckes bei konstantem Volum, also keine Abweichung der Isochoren von den Isochoren der Gase eintreten konnte, wie sie tatsächlich beobachtet wird Dieser Schluß ist indes ein Fehlschluß, denn er setzt voraus, daß auch die Flüssigkeitsmoleküle dem Avogadro'schen Gesetze genügen, was keineswegs der Fall ist<sup>2)</sup>

Im Gegensatz zu einem Gase besitzt eine Flüssigkeit Kohäsion, sie ist, z B völlig gasfrei über das Quecksilber in ein Barometer eingebracht, im stande, einen negativen Druck (Zug) auszuhalten<sup>3)</sup> (vgl S 27), trotz der durch den Bewegungszustand der Moleküle bedingten Expansivkraft. Ein Gas besitzt nur Expansivkraft, keine Kohäsion, die Attraktionskraft der Moleküle wird durch deren Stoßkraft übertroffen, so daß ein Streben zur Expansion resultiert

Eine Äußerung der Molekularattraktion ist die Oberflächenspannung. Weil sich die Moleküle anziehen, deshalb verhält sich ein Tropfen, falls er nicht in einer Flüssigkeit mit gleich großer Molekularattraktion schwebt, so, als

1) O L e h m a n n, Ann d Phys 22, 469, 1907 In letzterer Abhandlung S 480 findet sich ein Irrtum, insofern statt „Spiralbahn“, „Ellipse, Parabel oder Hyperbel“ stehen sollte Das Gleichnis mit dem Mond ist aber überhaupt unzutreffend, eher könnte man eine zwischen elastisch verbundenen Widerlagern hin und her stoßende Kugel beziehen

2) Weil diese bei den Zusammenstößen zerfallen, s O L e h m a n n, Zertschr f phys Chem 71, 355 1910

3) Über Erkennung der Zugfestigkeit von Flüssigkeiten durch Longitudinalschwingungen siehe A K u n d t und O L e h m a n n, Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie 153, 10, 1874

ob er in eine elastische gespannte Membran (Oberflächenhautchen) eingeschlossen ware Man kann sich jene Anziehungskraft durch einen äußeren Druck ersetzt denken und sagen, der Tropfen verhält sich so wie ein Gas (dem Expansionsvermögen zukommt) unter sehr starkem Druck Dieser Druck, der Binnendruck, halt der Expansivkraft das Gleichgewicht. Eine Flüssigkeit von kleinerer Oberflächenspannung hat auch kleinere Molekularattraktion, kleineren Binnendruck, somit geringere Expansivkraft Beim Zusammenfließen zweier verschiedenartiger Tropfen (Fig 65) breitet sich notwendig die Flüssigkeit mit kleinerer Oberflächenspannung auf der anderen



Fig 65

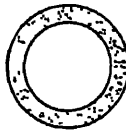


Fig 66

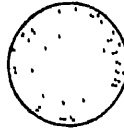


Fig 67

aus (Fig 66), ihr Binnendruck ware aber viel geringer, nicht ausreichend die Expansionskraft der eingeschlossenen Flüssigkeit zu kompensieren, somit folgt Auch an der gemeinschaftlichen

Grenze muß ein die Differenz darstellender Binnendruck (Adsorptionskraft) vorhanden sein, selbst wenn infolge unbeschränkter Mischbarkeit die Grenze (wie bei Fig 67) eine verwaschene wird<sup>1)</sup>. In diesem Fall äußert sie sich aber nicht durch das Auftreten einer Oberflächenspannung, eine solche ist nur an der äußeren Tropfenoberfläche vorhanden

Nach K Fuchs<sup>2)</sup> soll die Oberflächenspannung an der Grenze von Wasser und Alkohol negativ sein (daher die Ausbreitung (Kontaktbewegung) von Alkohol auf Wasser), weil

<sup>1)</sup> Siehe auch Dossios in A Naumann, Molekülverbindungen, Heidelberg, Winter 1872, S 37 u ff, O Lehmann, Zeitschr d Ver d Ing 1908, S 387 u Biolog Zentralbl 28, 488, 1908 und J. Traube, Verh d d phys Ges 10, 886, 1908

<sup>2)</sup> K. Fuchs, Sitzb d Wien Akad 98, (IIa), Nov 1889 und 99 (IIa) Dez 1890.

die Anziehung zwischen Alkohol- und Wassermolekülen größer ist als die der Wasser- und die der Alkoholmoleküle unter sich. Ware sie umgekehrt kleiner, so müßte sich positive Oberflächenspannung ergeben, im Falle der Gleichheit die Oberflächenspannung Null. Van 't Hoff's Gesetz des osmotischen Druckes ist nur mit letzterer Annahme vertraglich, aus welcher sich aber der Binnendruck an der verwaschenen Grenze von Wasser und Alkohol nicht ergibt. Man muß vielmehr diesem Gesetz gemäß annehmen, daß trotz der an der Grenze infolge der Attraktion der Alkohol- durch die Wassermoleküle auftretenden „Adsorptionskraft“ die beiden Flüssigkeiten vermöge des Bewegungszustandes ihrer Moleküle wie Gase ineinander diffundieren, weil die von der Adsorption geleistete Arbeit vollständig verbraucht wird zur Überwindung der Attraktion der Wassermoleküle unter sich und der der Alkoholmoleküle unter sich<sup>1)</sup> Die Diffusion kann aufgefaßt werden als Expansion, wobei aber ebenso wie bei freier Expansion eines Gases keine Abkühlung eintritt, weil die als Resultat der Expansionskraft auftretende Bewegungsenergie sofort im Entstehen wieder in Wärme übergeht. Abkühlung würde aber auftreten, wenn die Vermischung durch Anwendung halb durchlässiger Kolben bewirkt wurde<sup>2)</sup>, welche Arbeit leisten, da dann eine dieser Arbeit äquivalente Warmemenge verschwinden muß. Durch diese Arbeit wird der Verlust an freier Energie gemessen, von welchem der Diffusionsvorgang begleitet ist, der aber nur bei Diffusion chemisch



Fig 68

1) Genau würde dies zutreffen, wenn die Wärmetönung bei der Mischung Null wäre

2) Fig 68 stellt diesen Vorgang schematisch dar. Das Gas A vermag nicht auf den für dasselbe durchlässigen Kolben a zu wirken, wohl aber auf b, ebenso umgekehrt B auf a. Bei der Mischung der Gase infolge ihrer Expansivkraft werden also die Kolben durch diese Kraft zurückgeschoben und können dabei Arbeit leisten.

verschiedener Stoffe auftreten kann, obschon infolge der Molekularbewegung auch bei einer einzigen Flüssigkeit beständige Durchmischung der Moleküle stattfindet. Die Expansivkraft, welche bei Flüssigkeiten die Diffusion bewirkt, wird „osmotischer Druck“ genannt und ist ihrer Größe nach genau gleich dem Druck, den dieselbe Quantität Materie in gasförmigem Zustand bei Kompression auf das gleiche Volumen ausüben würde<sup>1)</sup>. In vielen Fällen

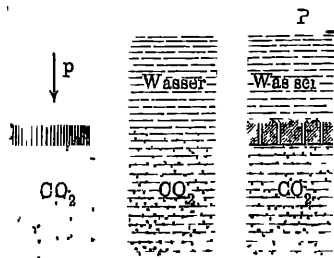


Fig 69

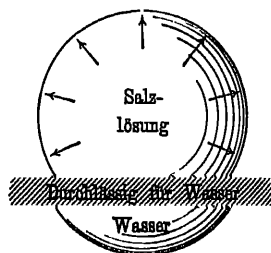


Fig 70

1) Dies ergibt sich durch folgende Betrachtung. In Fig 69 befindet sich  $\text{CO}_2$  unter dem auf den Kolben ausgeübten Drucke  $p$ . Würde wie bei  $b$  Wasser hinzu gebracht und der Kolben entfernt, so würde die  $\text{CO}_2$  vermöge ihrer Expansivkraft, die nun als osmotischer Druck erscheint, in das Wasser diffundieren. Würde man wie bei  $c$  die Diffusion durch einen nur für Wasser durchlässigen Kolben hindern, so müßte auf diesen ein Druck  $P$  ausgeübt werden, welcher  $= p$  ist.

Der Druck könnte auch gemessen werden, indem man den halbdurchlässigen Kolben befestigte und den Boden als Kolben gegen eine Federwage drücken ließe, d. h. ihn zu einem Federmanometer gestaltete. Letzteres könnte natürlich, wie es gewöhnlich geschieht, durch ein Flüssigkeitsmanometer ersetzt werden.

Der osmotische Druck kann auch als Saugkraft erscheinen. Wird z. B. wie bei Fig 70 auf eine nur für Wasser durchlässige Platte oben ein Tropfen Alkohol-Wassermischung oder Salzlösung aufgebracht, unten ein Tropfen Wasser angehängt, so wird letzterer allmählich durch ersteren aufgesaugt mit einer Kraft, die dem osmotischen Druck (der Expansivkraft) des Alkohols bzw. des Salzes gleich ist und durch das Aufsaugen einer Quecksilbersäule in einer angesetzten Glasröhre gemessen werden könnte. Man kann sich vorstellen, daß die Alkohol-

hat sich dieser v a n ' t H o f f s c h e Satz als richtig erwiesen

Nach J T r a u b e <sup>1)</sup> ist für die Osmose nicht die Konzentration (die Teilchenzahl) allein maßgebend, wie v a n ' t H o f f annimmt, sondern außerdem der „H a f t d r u c k“, der bestimmt wird durch die Änderung der Oberflächenspannung bei Auflösung der betreffenden Substanz Zum Beispiel ist für wässrige Lösungen der m o l e k u l a r e H a f t d r u c k die Differenz der Oberflächenspannungen der molekularen Lösung und des Wassers Osmose findet nicht einfach, wie v a n ' t H o f f annimmt, dann nicht statt, wenn die osmotischen Drücke zu beiden Seiten der Membran dieselben sind, sondern nur, wenn außerdem der Haftdruck gleich ist

Die Löslichkeit eines Stoffes ist abhängig von dem Unterschied seines Haftdruckes in der Lösung und seinem Binnendruck Wenn zwei Stoffe gleiche Löslichkeit haben, so verhalten sich ihre Binnendrucke wie ihre Haftdrucke Bei gleichem Binnendruck hat die Verbindung von größerem Haftdruck die größere Löslichkeit

Die osmotische Arbeit, welche bei dem Versuche von P f e f f e r der Zucker leistet, hält J T r a u b e für eine Wirkung seines Haftdruckes, nicht des osmotischen Druckes (wie v a n ' t H o f f annimmt), letzterer sei lediglich ein hydrostatischer Gegendruck, durchaus nicht die treibende Kraft der Osmose

Auch bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, z B Wasser und Benzol, spielte der Haftdruck eine große Rolle N e r n s t s Theorie des Teilungskoeffizienten sei also nicht haltbar Stoffe mit geringem Haftdruck suchen sich in der Oberfläche zu sammeln, werden also aus der Lösung herausgetrieben Eintritt in das Benzol findet

bzw Salzmoleküle gegen die Oberflächenhaut des oberen Tropfens stoßen und dieselbe auszuweiten suchen, wobei natürlich das Wasser durch die Poren der Platte wie beim Aufziehen einer Membranpumpe nachrücken muß

1) J T r a u b e, Verh d d phys Ges 10, 886, 1908

erst statt, wenn der Haftdruck des Stoffes in Wasser unter einen gewissen Schwellenwert sinkt. Stoffe wie Essigsäure und Äthylalkohol gehen selbst nicht spurenweise in das Benzol, und umgekehrt, selbst wenn diese Stoffe in großen Mengen in Benzol gelöst werden, gehen sie vollständig in das Wasser über. Ist der Haftdruck des Stoffes in Wasser gleich Null, so bleibt der Stoff völlig im Benzol gelöst.

Nach van Laar<sup>1)</sup> ist der osmotische Druck lediglich das Druckäquivalent eines gewöhnlichen Diffusionsvorgangs

und existiert nicht in isolierten Lösungen, er ist nur ein sekundärer Begriff, der primäre ist das thermodynamische Potential. Die Analogie mit dem Gasdruck ist nur eine scheinbare.

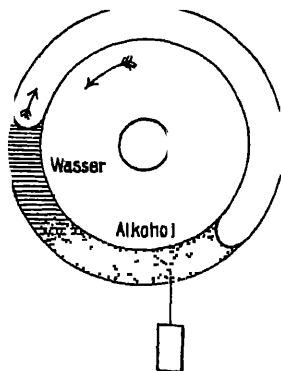


Fig 71

Um die Arbeit der Adsorptionskraft zu messen, konnte man einen Mechanismus verwenden, dessen Hauptteil ein Rad bestehend aus einer ringförmigen auf einer Diehscheibe befestigten Kapillarrohre ist, welches vermittelt einer um eine Trommel

gewickelten Schnur ein Gewicht heben kann (Fig 71). Bringt man in die untere Hälfte des Kapillarrohrs links Wasser, rechts Alkohol, so wird wegen der größeren Steighöhe des Wassers eine Verschiebung nach links eintreten müssen, somit Gewichtszunahme auf dieser Seite und Drehung des Rades, welches das Gewicht hebt, also Arbeit leistet. Solche Arbeitsleistung wird zu erhalten sein, solange Wasser und Alkohol noch nicht vollständig gemischt sind. Der Gesamtbetrag der erzeugten potentiellen Energie stellt die Mischungsarbeit von Wasser und Alkohol dar. Ebensoviele Arbeit

<sup>1)</sup> J J van Laar, Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential, Braunschweig 1906, F Vieweg u Sohn



mußte aufgewendet werden, um die gemischte Flüssigkeit mittels halbdurchlässiger Kolben voneinander zu trennen (Ersetzt man den Alkohol durch heißes Wasser, so gilt dasselbe, da dessen Oberflächenspannung geringer ist als die des kalten, doch lassen sich heißes und kaltes Wasser ebensowenig als heißes und kaltes Gas durch halbdurchlässige Kolben trennen).

Muß somit die Ableitung der van der Waalsschen Formel aus der Hypothese der Identität von Flüssigkeits- und Gasmolekulan und einer Anziehungskraft zwischen letzteren verworfen werden, so kommt derselben natürlich doch Bedeutung zu, insofern sie das tatsächliche Verhalten der Dämpfe und Flüssigkeiten wenigstens annähernd darstellt. Durch Vergleich derselben mit dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz ergibt sich vielleicht der Prozentsatz der vorhandenen Flüssigkeitsmoleküle. Das sog. „Gesetz der übereinstimmenden Zustände“, drückt möglicherweise im Prinzip nichts anderes aus, als daß das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeits- und Gasmolekülen unabhängig sei von der Natur des Stoffes.

Die graphische Darstellung der van der Waalsschen Formel durch Isothermen<sup>1)</sup> (Fig. 72) gibt ebensowenig, wie die

1) Die Gleichung von van der Waals gibt nicht die gebrochenen Isothermen, sondern die S-förmigen Kurven der Fig. 72, deren Mitte einem nicht stabilen Zustande entsprechen würde. Speziell die linke Seite würde einen Siedeverzug darstellen. Wäre die Gleichung richtig, so wäre die Grenze des Flüssigkeitszustandes die Isotherme, welche eben die Abszissenachse (zwischen 3 und 4) berührt und die von hier abwärts gezogene punktierte Kurve, welche die tiefsten Stellen der S-förmigen Kurven verbindet. Das Gebiet, in welchem Scheidung in gesättigten Dampf und Flüssigkeit nach üblicher Bezeichnung eintritt (in welches die horizontalen geraden Stücke der Isothermen fallen), wäre dann dem Gaszustand zuzuweisen, d. h., es gäbe Gase mit Oberflächenspannung. Nach meiner Ansicht ist indes die Gleichung nicht zutreffend und die S-förmigen Kurven sind vielleicht zu ersetzen durch die punktierten Linien, welche an der „K o h ä s i o n s k u r v e“ endigen. Die Grenze zwischen Gas und -Flüssigkeitszustand ist die „kritische Isotherme“.

Mit einem für Dampf, aber nicht für Flüssigkeit durchlässigen Kolben geprüft, würde die Flüssigkeit noch in der Nähe der kritischen

Zeichnung der das Verhalten der Gase charakterisierenden gleichseitigen Hyperbeln eine genügend übersichtliche Darstellung der tatsächlichen Verhältnisse, vorzuziehen ist die Darstellung durch Isochoren, d. h. durch Linien konstanten Volumens

Nach den Gesetzen von Boyle - Gay - Lussac und Avogadro ist der Druck von einem Kilogramm-Mol, d. h. von so viel Kilogramm, als das Molekulargewicht beträgt

$$p = \frac{8319}{v} \tau \text{ Dezimegadynen pro qm,}$$

wenn  $v$  das Volumen in cbm und  $\tau$  die absolute Temperatur bedeuten. Die graphische Darstellung ergibt für jeden Wert

Temperatur negativen Druck ertragen, wie daraus zu erkennen, daß wenn nicht nur in der Flüssigkeit, sondern auch außerhalb Dampf vorhanden ist, hangende Tropfen entstehen können, in welchen der negative Druck das Tropfengewicht trägt. Die Tropfenoberfläche wirkt hier als halbdurchlässiger Kolben. Oberhalb der kritischen Temperatur würde auch mittels des halbdurchlässigen Kolbens kein negativer Druck mehr zu konstatieren sein. Deshalb ist die kritische Isotherme als Grenze des Gas- und Flüssigkeitszustandes zu betrachten.

Nach van 't Hoff's Vorstellung, daß mittels des halbdurchlässigen Kolbens der Partialdruck des Bestandteils, welcher nicht hindurchdringen kann, gemessen werden kann, wurde sich scheinbar ergeben, daß der Druck der Flüssigkeitsmoleküle bei der kritischen Temperatur Null ist. Dies ist aber natürlich nicht der Fall, da die im Dampf gelösten Moleküle durch ihre Stöße gegen den Kolben jene Druckkraft kompensieren.

Die Prüfung der Kohäsion einer Flüssigkeit stößt auf eine Schwierigkeit, wenn dieselbe ein Gas in Lösung enthält. Die Kohäsion ist Null heißt nicht die Anziehungskraft zwischen den Molekülen ist Null, sondern bei Vergrößerung der Molekulardistanz tritt nicht mehr eine Zunahme, sondern Abnahme der Molekularattraktion ein, so daß das Gleichgewicht zwischen Attraktions- und Expansivkraft ein labiles ist. Enthält die Flüssigkeit ein Gas in Lösung, so erscheint ihre Expansivkraft um die des Gases vergrößert, das labile Gleichgewicht wird also früher erreicht werden.

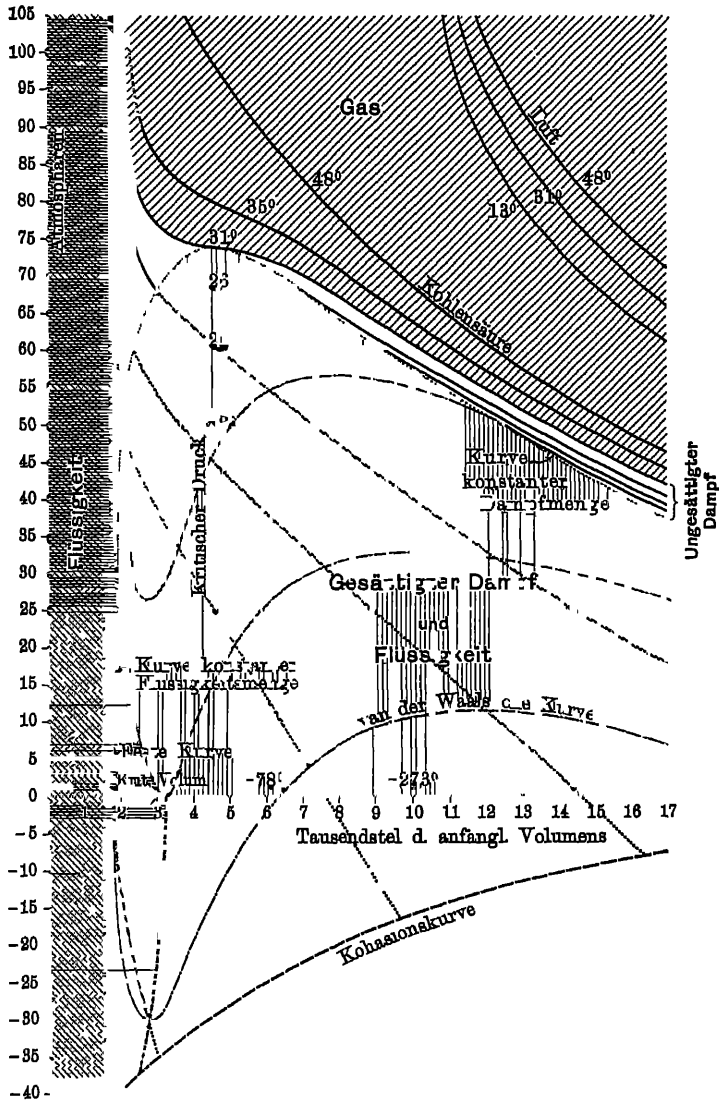


Fig 72.

von  $v$  eine andere gerade Linie, wie deren eine in Fig 73 mit der Bezeichnung „Ideales Gas“ dargestellt ist. Alle diese

Linien konstanten Volumens oder *Isochoren* gehen durch den Anfangspunkt des Koordinatensystems. Für Dämpfe und Flüssigkeiten ist nach *van der Waals* der tatsächliche Druck  $p$  gleich dem Druck, welchen die Substanz im Gaszustande ausüben würde, vermindert um den durch die Attraktionskraft der Moleküle bedingten Binnendruck, welcher naturgemäß der Expansivkraft entgegenwirkt. Die Formel für den Gasdruck  $\frac{R}{v-b} \tau$  ist nicht genau dieselbe wie für ein ideales Gas, weil für die Bewegung der Moleküle nicht das Gesamtvolumen in Betracht kommt, sondern nur der Teil  $v-b$ , der übrig bleibt, wenn man den von den Molekülen selbst eingenommenen Raum  $b$  in Abrechnung bringt.

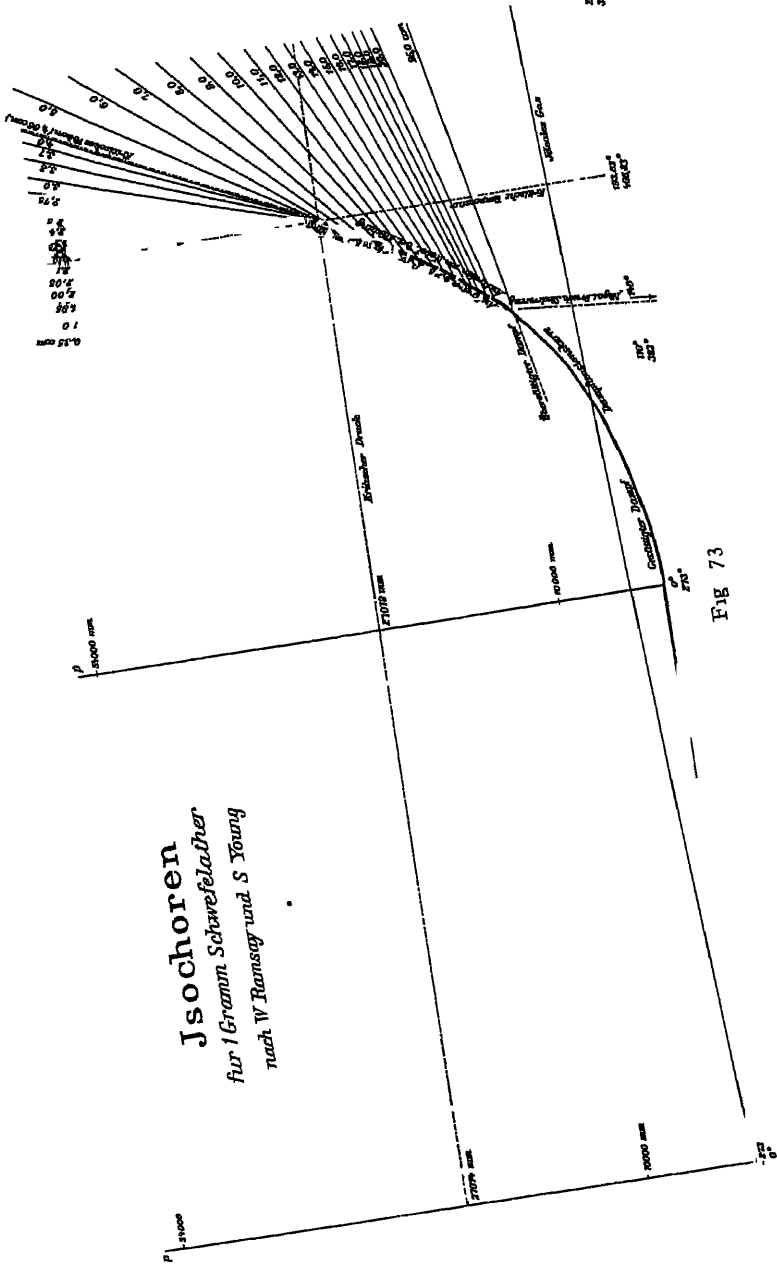
So ergibt sich für 1 kg-Mol die Formel

$$p = \frac{8319 \cdot \tau}{v-b} - \frac{a}{v^2} \text{ Dezimegadynen pro qm,}$$

deren Darstellung für  $v = \text{const}$  ebenfalls eine gerade Linie ergibt, die aber nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems geht<sup>1)</sup>, wie die Isochoren der idealen Gase. Betrachten wir, was allerdings nicht streng zutrifft, diese *van der Waals* sehen Isochoren als getreuen Ausdruck des tatsächlichen Verhaltens von Flüssigkeiten und Dämpfen, so wird es notwendig sein, die Abweichungen vom Verlauf der Gasisochoren durch eine Veränderung der Moleküle, etwa Dissoziation oder Assoziation zu erklären<sup>2)</sup>

1) Vgl. *W Ramsay u S Young*, Zeitschr f phys Chem 1, 237, 433, 1887, 3, 49, 63, 66, 1889, 12, 433, 1893 u 15, 106, 1894. Die Fig 73 gibt die von diesen Autoren gefundenen Isochoren für 1 Gramm Schwefeläther. Dieselben endigen, soweit nicht Übersättigungserscheinungen oder Siedeverzüge auftreten, in der Dampftensionskurve, deren tangentielle Verlängerung die „kritische“ Isochore ist.

2) Die Schwierigkeit ist dieselbe wie wenn ein fester Körper eine Flüssigkeit beigemischt enthält, wie es z. B. bei amorphen harzartigen Körpern der Fall ist. Die Untersuchung, ob der Zustand fest oder flüssig ist, stößt dann auf eine Schwierigkeit, da die Flüssigkeitsmoleküle zwischen den festen Molekülen wandern können. Das Gleiche ist der



Nimmt man nun z. B. an, die Moleküle eines idealen Gases spalteten sich in zwei, so muß dem Avogadro'schen Gesetz entsprechend der Druck doppelt so groß werden. Würde die Zersetzung plötzlich eintreten, so müßte die Isochore an der betr. Stelle einen plotzlichen Sprung machen und von da an steiler verlaufen wie zuvor. Bei allmählicher Dissoziation wurde die wenig geneigte geradlinige Isochore durch ein gekrümmtes Stück mit Wendepunkt mit der starker geneigten verbunden erscheinen. Der durchgängig geradlinige Verlauf der Isochoren beweist also scheinbar, daß eine derartige Zerspaltung der Moleküle nicht in Betracht kommen kann und ebensowenig eine Assoziation, wie z. B. bei Essigsäure, bei welcher tatsächlich die zu erwartende Krümmung der Isochoren beobachtet wird. Dieser Schluß beruht indes auf der irrigen Voraussetzung, alle Moleküle müßten dem Avogadro'schen Gesetze entsprechende Stoßwirkungen ausüben, während dieses Gesetz doch nur für solche Moleküle gilt, welche beim Zusammenstoß mit andern nicht zerfallen<sup>1)</sup>.

Ist, wie wir gefunden haben, die Substanz in der Nähe der kritischen Temperatur ein Gemenge von Gas- und Flüssigkeitsmolekülen, so wird nur der Partialdruck der Gasmoleküle dem Gesetz  $p = \frac{8319 \cdot \tau}{v}$  genügen, während der der Flüssigkeitsmoleküle etwa durch die van der Waals'sche Formel auszudrücken sein wird, insofern diese nicht nur empirisch den Beobachtungen angepaßt ist, sondern auch auf Grund der Annahme einer Attraktionskraft der Moleküle und einer

Fall bei Eis in der Nähe des Schmelzpunktes. Der Begriff der Elastizitätsgrenze wird unsicher, um so mehr als fortwährende Umwandlung von Molekülen stattfindet.

1) Würde man z. B. je zwei benachbarte Moleküle als Bestandteile eines größeren Moleküls betrachten, so kann sich dadurch der tatsächliche Druck nicht ändern, während er, da nun die Moleküلزahl die Hälfte ist, ebenfalls auf die Hälfte sinken müßte. Solche gedachte Moleküle bestehen aber nur bis zum nächsten Zusammenstoß.

nicht zu vernachlässigenden räumlichen Ausdehnung derselben theoretisch abgeleitet wurde<sup>1)</sup>).

Genauer wird auch das Verhalten des Gases durch die v a n d e r W a a l s sche Formel darzustellen sein, d. h wir haben die Formel für ein Gemenge zweier Stoffe anzuwenden<sup>2)</sup>

Bezeichnet man mit  $a_1$  die molekulare Anziehung des ersten, mit  $a_2$  die des zweiten Stoffes, mit  $a_{12}$  die der gegenseitigen Anziehung beider Stoffe, ferner mit  $b_1$ ,  $b_2$  und  $b_{12}$  Konstanten entsprechend  $b$ , so ist

$$p = \frac{8319 \cdot \tau}{v^2} - \frac{v - (b_1 (1-x)^2 + 2 b_{12} x (1-x) + b_2 x^2) (a_1 (1-x)^2 + 2 a_{12} x (1-x) + a_2 x^2)}{v^2}$$

d. h. der resultierende Druck  $p$  bei der Konzentration 1 kg-Mol pro Kubikmeter ist die Differenz zwischen der Expansivkraft

$$\frac{8319 \cdot \tau}{v^2} - \frac{v - (b_1 (1-x)^2 + 2 b_{12} x (1-x) + b_2 x^2)}{v^2}$$

und der molekularen Attraktionskraft

$$\frac{a_1 (1-x)^2 + 2 a_{12} x (1-x) + a_2 x^2}{v^2}$$

Bei einer unter Atmospharendruck stehenden Flüssigkeit ist  $p = 101\,365$  Dezimegadynen pro Quadratmeter. In einem Gemenge mehrerer Gase ist die Konzentration jedes Bestandteils (gemessen in Kilogramm-Mol pro cbm), naturgemäß bei gegebener Temperatur proportional seinem Partialdruck, denn dieser ist für 1 kg-Mol pro cbm  $= 8319 \cdot 273$ . Das Gesetz der Massenwirkung im Falle eines chemischen Gleichgewichts

1) Nach den Untersuchungen von Perrin, Svedberg, Einstein, v. Smoluchowski u. Seddig kommt selbst suspendierten Körperchen, welche die Brown'sche Wimmelbewegung zeigen, ein osmotischer Druck und Diffusionsvermögen wie Molekülen zu.

2) J. D. van der Waals, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 133, 1890.

zwischen den verschiedenen Bestandteilen kann also, wenn  $p_1 p_2 p_3 \cdots p'_1 p'_2 p'_3$  die Partialdrucke bedeuten und  $n_1 n_2 n_3 \cdots n'_1 n'_2 n'_3$  die Zahlen der an der Reaktion beteiligten Moleküle, geschrieben werden

$$\frac{p'_1 n'_1 p'_2 n'_2}{p_1 n_1 p_2 n_2} = K$$

worin  $K$  die sog. Gleichgewichtskonstante bezeichnet, den Quotienten der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten. Beispielsweise ist für den Fall der Dissoziation des Stickoxyds  $K = \frac{p'^2}{p}$ , wenn  $p$  der Partialdruck des Stickoxyds,  $p'$  der der Dissoziationsprodukte. Bleibt das Volumen bei der Reaktion konstant, ändert sich nur die Temperatur, so gilt die van 't Hoff'sche Gleichung der Reaktionsisochore

$$d \ln K = \frac{q_m}{2 \tau^2} d\tau$$

worin  $q_m$  die Reaktionswärme von 1 kg-Mol bedeutet. Diese Gleichungen gelten insbesondere für gesättigten Dampf, in welchem die flüssige Modifikation gelöst ist. Für diesen gilt aber auch die Kirchhoff'sche Differential-Gleichung der Dampftensionskurve

$$d \ln b = \frac{q_m}{2 \tau^2} d\tau$$

wenn  $q_m$  die Verdampfungswärme pro kg-Mol bedeutet, d. h. wieder die Reaktionswärme und  $b$  die Dampftension. Demgemäß hat man

$$d \ln b = d \ln \frac{p'_1 n'_1 p'_2 n'_2}{p_1 n_1 p_2 n_2}$$

d. h. die Dampftension

$$b = \frac{p'_1 n'_1 p'_2 n'_2}{p_1 n_1 p_2 n_2}$$

Wurden sich z. B. wie bei der Dissoziation des Stickoxyds die Flüssigkeitsmoleküle bei steigender Temperatur in je zwei Dampfmoleküle spalten, so wäre



$$b = \frac{p'^2}{p}$$

worin  $p$  der Partialdruck der Flüssigkeitsmoleküle  $p'$  derjenige der Gasmoleküle <sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} \text{Da } b &= \frac{p'^2}{p} \text{ und } b = p + p' \text{ folgt } \frac{p'^2}{p} = p + p', \text{ also} \\ \frac{5}{4} \frac{p'^2}{p} &= p^2 + 2 \frac{p'}{2} p + \frac{p'^2}{4} \text{ oder } \sqrt{\frac{5}{4} p'^2} = p + \frac{p'}{2} p \\ &= \frac{1,23}{2} p' = 0,61 p' \end{aligned}$$

Nun ist  $p' = 8319 \tau \cdot c'$ , wenn  $c'$  die Konzentration der gasförmigen Modifikation in kg-Mol, also  $p = 0,61 \cdot 8319 \tau \cdot c'$ . Ebenso ist  $p = 8319 \tau \cdot c$ , wenn  $c$  die Konzentration der gelösten flüssigen Modifikation, also  $c = 0,61 \cdot c'$ .

Da vorausgesetzt wurde, es bildeten sich aus jedem Flüssigkeitsmolekül zwei Gasmoleküle, ist das Molekulargewicht der ersteren doppelt so groß, als das des letzteren, also das Gewicht der in 1 cbm enthaltenen flüssigen Modifikation  $2 \times 0,61 = 1,22$  mal so groß, als das der gasförmigen. Bezeichnet man den in 1 kg des Dampfes gelösten Betrag an Flüssigkeit mit  $x$ , so wird  $x(1-x) = 1,22$ , woraus folgt  $x = 0,55$ , d. h. die gelöste Flüssigkeitsmenge beträgt bei jeder Temperatur 55 Prozent der ganzen Dampfmenge. Über das Dampfvolum ist keine Voraussetzung gemacht, es wurde also unter allen Umständen das Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigkeitsmolekülen durch die Zahl 55 % bestimmt sein müssen.

Natürlich ist dies unmöglich, denn die Erklärung der kritischen Temperatur und der Abweichungen vom Gasgesetz gründet sich gerade auf die Veränderlichkeit des Verhältnisses zwischen Gas- und Flüssigkeitsmolekülen. Daß ein anderes Ergebnis erzielt wurde, liegt offenbar daran, daß wir das Gasgesetz und das aus diesem abgeleitete Avogadro'sche

1) Genauer waren statt der  $p$  die nach der van der Waals'schen Formel berechneten Expansivkräfte (nicht die Gesamtdrucke) einzusetzen.

Gesetz als streng gultig angesehen haben. Diese Gultigkeit ist nur dann zu erwarten, wenn die Molekule bei Zusammenstoßen nicht zerfallen und wenn sie sich frei bewegen können, d. h. wenn die Konstanten  $a$  und  $b$  der van der Waals'schen Formel Null sind, dann liegt aber kein Grund zur Änderung des Mischungsverhältnisses vor. Eine Änderung der Molekule setzt voraus, daß das Volumen der Molekule in Betracht kommt, denn ganz allgemein wird bei Dissoziationserscheinungen durch Volumverminderung die Bildung kleinerer Molekule begünstigt, durch Ausdehnung die Bildung solcher, deren Volumen größer ist<sup>1)</sup>. Man hatte also anzunehmen, die Gasmolekule seien (auf 1 kg bezogen) größer als die Flüssigkeitsmolekule und dementsprechend waren die Partialdrucke  $p$  und  $p'$  durch die van der Waals'sche Formel auszu drücken. Zwar gilt nach van't Hoff's Theorie des osmotischen Drucks das Gasgesetz selbst noch in flüssigen Mischungen, doch nur dann, wenn die Lösung eine sehr verdünnte, die Konzentration also eine äußerst geringe ist. Ob für große Konzentrationen die van der Waals'sche Formel zutreffende Resultate ergibt, wird sich schwer entscheiden lassen, da die van't Hoff'sche Theorie nur für den vielleicht nicht realisierbaren Fall gelten kann, daß die Arbeit der Adsorptionskraft der einen Flüssigkeit auf die andere gerade kompensiert wird durch die Disgregationsarbeiten.

Die mathematische Durchführung des Problems, ob unter der Annahme einer Dissoziation oder Assoziation von Molekulen eine geradlinige Isochore für Dämpfe und Flüssigkeiten erhalten werden konnte, gestaltet sich leider zu kompliziert, um ein klares Ergebnis zu erhalten<sup>2)</sup>.

1) Mit steigender Temperatur wird nach van't Hoff die Bildung derjenigen Moleküle begünstigt, welche bei ihrer Entstehung Wärme aufnehmen, während sinkende Temperatur Umsetzung in solche veranlaßt, welche Wärmeentbindung hervorrufen.

2) Natürlich müßten durch die Formel auch die Isothermen richtig wiedergegeben werden. Eine genaue Darstellung der Isothermen für flüssigen Alkohol geben W. Ramsay u. S. Young in der Zetschr. f. phys. Chem., Bd. III, Taf. I, 1889.

Es wäre aber auch denkbar, die Änderung der Flüssigkeits- in Gasmoleküle sei nicht mit einer Änderung des Molekulargewichts verbunden, d. h. es handle sich um Übergang in eine chemisch (oder physikalisch) metamere Modifikation, oder unveränderte Lage und Bewegung der Elektronen in den Molekülen usw.

Die Expansivkraft bleibt die gleiche, wenn etwa  $x$  kg-Mol in eine chemisch metamere Modifikation übergehen. Die gesamte Expansivkraft ist dann die Summe der Partialdrucke, welche gleich dem obigen Ausdruck sind bzw. mit  $y$  und  $(1-y)$  multipliziert, wenn  $y$  der umgewandelte Bruchteil, so daß als Summe beider sich wieder die frühere Größe ergibt. Die Attraktionskraft dagegen wird sich ändern, somit auch der Gesamtdruck. Es könnte sogar das etwa vorhandene Gleichgewicht zwischen Attraktions- und Expansivkraft gestört werden und die Flüssigkeit in ein Gas übergehen.

Über der kritischen Temperatur tragen jedenfalls auch die Flüssigkeitsmoleküle zum Gesamtdruck des Gases bei. Man könnte aber ihren Partialdruck nicht mit Hilfe eines nur für Gasmoleküle durchlassigen Kolbens messen, da eben das Gleichgewicht durch die Temperatur bestimmt ist und in jedem Momente das Mengenverhältnis der beiden Molekulararten vor und hinter dem Kolben dasselbe wäre. Allerdings fände beim Verschieben des Kolbens beständig ein Wärmeverbrauch durch Umbildung von Flüssigkeits- in Gasmoleküle statt, auf der anderen Seite Entbindung von Wärme infolge des entgegengesetzten Vorgangs. Man könnte so unter Aufwendung mechanischer Arbeit eine Temperaturdifferenz erzeugen.

Die Betrachtungen lassen sich, falls die Arbeiten der Kohäsionskräfte als sich kompensierend betrachtet werden können, auch auf beschränkt mischbare Flüssigkeiten und Lösungen fester Körper übertragen. Man kann bei ungesättigten Lösungen mittelst eines nur für das Lösungsmittel durchlassigen Kolbens dieses abpressen, wobei dem mit Konzentration wachsenden osmotischen Drucke entsprechend ein immer größer werdender Widerstand zu überwinden ist, bis

zu dem Punkte, bei welchem sich die gelöste Substanz in Tropfen bzw. Kristallen kondensiert, von welchem Punkte an (genau wie bei Kondensation eines Dampfes) der Druck konstant bleibt, bis die ganze Substanzmenge kondensiert ist.

Der Trennung mittels des halbdurchlässigen Kolbens entspricht diejenige durch Destillation oder Kristallisation, wobei die latente Wärme vollständig wieder zurückgewonnen wird.

Vollständig ist die Analogie zwischen Lösung und Verdampfung keineswegs, denn bei der Lösung konnten die Moleküle unverändert bleiben (was allerdings im allgemeinen nicht zutrifft, z. B. infolge von Umwandlung der Moleküle einer festen Modifikation in solche einer andern oder in flüssige, Wasserabspaltung oder -aufnahme bei kristallwasserhaltigen Salzen, elektrolytische Dissoziation usw.), bei der Verdampfung dagegen findet notwendig Umbildung des größten Teils der Flüssigkeitsmoleküle in Dampfmoleküle statt. Die Verdampfungswärme ist die Summe von Lösungswärme (Disgregationsarbeit) und Umwandlungswärme. Ähnlich wie im Falle der Kondensation eines Dampfes eine plotzliche Zunahme der Kohäsionskräfte während der Zusammenlagerung der Flüssigkeitsmoleküle eintritt, da die sie trennenden Gasmoleküle gewissermaßen herausgequetscht werden, ist dies auch bei der Kristallisation der Fall, doch beruht hier vermutlich die Zunahme auch darauf, daß die orientierenden Kräfte nach erfolgter Parallelstellung ebenfalls anziehend wirken (vgl. Schlußkapitel II).

Wird in einer verdampfenden Flüssigkeit eine fremde Substanz, etwa ein fester Körper aufgelöst, so wird naturgemäß das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeits- und Dampfmolekülen gestört und damit auch die Dampftension geändert. Hierauf beruht die Siedepunkterhöhung der Lösungen. Dieselbe ermöglicht die Bestimmung des Molekulargewichts der gelösten Substanz, augenscheinlich weil die Störung des Gleichgewichtszustandes zwischen Flüssigkeits- und Dampfmolekülen mit der molekularen Konzen-

tration der gelosten Substanz, also mit dem Molekulargewicht in Zusammenhang steht. In gleicher Weise muß eine gelöste Substanz in der Nahe des Gefrierpunktes das Gleichgewicht zwischen den Molekulan der festen und flüssigen Modifikationen ändern und damit den Sättigungspunkt der Lösung, d. h. den Gefrierpunkt. Die Gefrierpunktniedrigung steht ebenfalls in einfacher Beziehung zum Molekulargewicht des gelosten Stoffes. Ist ein Stoff in der Nahe des Schmelzpunktes gelöst, so werden sowohl Moleküle der festen wie der flüssigen Modifikation gelöst sein. Zusatz einer fremden Substanz wird deren Mischungsverhältnis ändern und damit den Kristallisationspunkt, die Sättigungstemperatur der Lösung. Auch die Änderung der Löslichkeit, falls mehrere Modifikationen gelöst sind, kann zu Molekulargewichtsbestimmungen dienen.

## XV. Was sind amorphe Körper?

Amorphe Stoffe bilden sich entweder durch Überkühlung von Schmelzen oder Übersättigung von Lösungen, d. h. dann, wenn die Konzentration an gelöster fester Substanz immer mehr zunimmt, ohne daß eine Ausscheidung von Kristallen erfolgt. Die Kurve, welche die Zustandsänderungen amorpher Körper darstellt, geht also kontinuierlich in die Zustandskurve der betr. Flüssigkeit über. Bis zu welcher Temperatur eine überkühlte Schmelze noch als flüssig zu bezeichnen ist, unter welcher sie also als amorph erstarrt zu gelten hatte, ließe sich im Prinzip durch Prüfung der Verschiebungselastizität etwa durch Torsion von Stäben oder Platten, die in geeigneter Weise der Wirkung der Schwerkraft entzogen sind, ermitteln. Infolge der großen (durch Mischung verschiedenartiger Moleküle bedingten) elastischen Nachwirkung begegnen aber solche Versuche beträchtlichen Schwierigkeiten<sup>1)</sup>

Ein anderes Mittel bietet die „Entglasung“, d. h. die kristallinische Erstarrung. Da das Wachstum der Kristalle Wanderung der Moleküle voraussetzt, solche in festen Körpern aber der Elastizität halber unmöglich ist, wäre derjenige Punkt als Erstarrungspunkt zu bezeichnen, bei welchem eingepfropfte Kristalle auch bei beliebig langer Dauer nicht weiter wachsen. Der Fall ist aber ebenfalls nicht einfach, insofern die Elastizität nur gleichartige Moleküle an der Diffusion hindert. Tatsächlich wachsen eingebrachte Kristalle zunächst dem zunehmenden Gehalt der Schmelze an festen Molekülen entsprechend um so schneller, je mehr die Temperatur unter

1) Siehe O. Lehmann, Ann. d. Phys. 9, 727, 1902.

den Erstarrungspunkt sinkt, bis zu einem Maximum<sup>1)</sup>. Dann vermindert sich die Geschwindigkeit des Wachstums wieder bis es ganz aufhört. Vermuthlich tritt aber bereits vor diesem Punkte vollkommene Verschiebungselastizität, d. h. eine Elastizitätsgrenze auf. Um freiwillige Entglasung zu bewirken, ist meinen Beobachtungen<sup>2)</sup> zufolge häufig von Nutzen, zunächst weit unter die Erstarrungstemperatur zu kühlen, dann rasch wieder zu erwärmen und nun die Temperatur in der Nahe des Maximums der Kristallisationsgeschwindigkeit konstant zu halten. Offenbar bewirkt die starke Abkühlung Entstehung einer großen Menge von Molekülen der festen Modifikation, welche bei der kurzen Dauer nicht zur Ausscheidung kommen. Beim Wiedererwärmen verschwinden dieselben der (wegen Zähigkeit der Masse geringen) Umwandlungsgeschwindigkeit halber nicht sofort, weshalb starke Übersättigung entsteht.

Der kontinuierliche Übergang von Schmelzen zu amorphen Körpern veranlaßte K. S c h a u m, W. O s t w a l d, G. T a m m a n n u. a. (im Widerspruch zur obigen, allgemein üblichen Definition des festen Zustandes) die amorphen Körper stets als Flüssigkeiten zu bezeichnen, auch wenn sie so große Elastizität und Härte besitzen wie z. B. Quarzglas<sup>3)</sup>. Andere sprechen von „festen Flüssigkeiten“<sup>4)</sup>, was natürlich ebenso unzulässig ist, denn ein Körper ist fest, wenn er eine Elastizitätsgrenze besitzt, dann kann er aber nicht zugleich flüssig sein, da den Flüssigkeiten vollkommene Verschiebungselastizität fehlt. Gewöhnlich nimmt man,

1) Vielfache Beobachtungen hierüber enthalten meine Untersuchungen über physikalische Isomerie 1876 und später (s. Molekularphysik I, 1888). Durch diese wurde die Tatsache zuerst festgestellt. Vergl. ferner G. T a m m a n n, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig, Barth 1903, S. 156.

2) Z. B. O. L e h m a n n, Zeitschr. f. Kristallogr. **4**, 611, 1880.

3) W. O s t w a l d, Lehrb. d. allgem. Chemie, Bd. II(2), 392, 1897, G. T a m m a n n, Wied. Ann. **62**, 284, 1897, K. S c h a u m, Lieb. Ann. **300**, 208, 1898 u. Habilitationsschrift, Marburg 1897.

4) Z. B. H. G l a s e r, Ann. d. Phys. **22**, 694, 1907 (Seitenüberschriften) u. N. A. O r l o w, Physik. Zeitschr. **8**, 612, 1907.

wie schon a S 40 besprochen wurde, an, die unregelmäßige Lagerung der Moleküle im flüssigen Zustand bleibe auch bei der amorphen Erstarrung erhalten, ein amorpher Körper sei somit nichts anderes als ein regelloses Aggregat d e r s e l b e n Moleküle, welche geordnet die beim plotzlichen Erstarren auftretenden Kristalle bilden So sagt z B C h E d G u i l l a u m e <sup>1)</sup>

„La matière dont est fait le fil de quartz se comporte, vis-à-vis des déformations permanentes tentées à la température ordinaire, sensiblement comme le cristal de quartz, et c'est seulement lorsque nous le chauffons que la différence apparaît . . . l'un des états du quartz est l'état cristallin, l'autre est l'état amorphe . . . La matière peut être ordonnée ou désordonnée Ses molécules peuvent être disposées en des ensembles symétriques, ou bien elles peuvent être distribuées suivant les lois du hasard, sans qu'aucun groupement déterminé se manifeste Lorsqu'une ordonnance précise a présidé à la constitution du corps, toutes ses propriétés la révèlent Les paramètres élastiques, le chemin que décrit la lumière, la propagation de la chaleur et de l'électricité, tout, jusqu' à la forme extérieure, qui, la première, attira l'attention sur ces jeux de la nature, indique une organisation supérieure, où chaque partie concourt à l'harmonie de l'ensemble “

Auf Bedenken, die dieser Auffassung entgegenstehen, hat aber, wie ebenfalls schon erwähnt, bereits J. N Fuchs hingewiesen Auch F r a n k e n h e i m <sup>2)</sup> äußert solche „Die aus Schneeflocken gebildete Eiskugel, das aus seinem Pulver gebildete Silber- oder Bleistück schmilzt, genau wie ein Eiskristall, bei einer k o n s t a n t e n Temperatur. Aber sobald einem Körper eine f r e m d e S u b s t a n z beigemengt wird, hört diese Übereinstimmung auf, und sind die beigemengten Stoffe verwandt, daß sie sich a u f l o s e n , oder wie isomere

1) C h E d G u i l l a u m e , Actes de la Soc Helvétique des Sc nat Fribourg 1, 208, 1907.

2) M L F r a n k e n h e i m , Journ f prakt Chem 54, 473, 1851.



ineinander übergehen so treten alle Erscheinungen jenes allmählichen Übergangs des festen in den flüssigen Zustand ein, der Körper mag amorph sein oder nicht, und daß amorphe Körper ihn häufiger zeigen, als deutlich kristallisierte, ist nur die Folge des doppelten Einflusses, den die Beimengungen üben, die zu gleicher Zeit die Entwicklung deutlicher Kristalle verhindern und den Schmelzpunkt zu einem Schmelzraume ausdehnen“ Man hat also nach F r a n k e n h e i m zu unterscheiden zwischen amorphen Körpern mit konstantem Schmelzpunkt (kryptokristallinischen oder quasusotropen Stoffen), wie sie durch Ausschmieden eines Stoffes entstehen und Gemengen verschiedenartiger Stoffe, die allmählich erweichen Letztere nennt er<sup>1)</sup> „wahre Gallerten“ zum Unterschiede von den scheinbaren, aus einem System von „Zellen“ bestehenden Gallerten „Ein in den gallertartigen Stoff getauchtes Thermometer steigt und fällt, wenn dieser sich in einer gleichförmigen, wärmeren oder kälteren Umgebung befindet, und zwar allmählich, ohne jene Pausen, welche es bei Körpern zu zeigen pflegt, deren Aggregatzustände sich verändern Aber dennoch zeigt die Vergleichung seines Ganges mit dem, den es bei denselben Temperaturen in entschieden festen oder flüssigen Körpern zeigen wurde, daß der Übergang der Aggregatzustände auch hier durch die Erscheinungen der latenten Wärme bezeichnet wird, aber da sie sich auf ein großes Temperaturintervall verteilen, sind sie nicht so auffallend, als bei dem Schmelzen kristallinischer Körper“

Im Gegensatz zu diesen „wahren Gallerten“ stehen nach seiner Auffassung die Stoffe mit abnormem Gefüge Er schreibt<sup>2)</sup> „Bei metallischen Stoffen ist dieser a b n o r m e Zustand die gewöhnliche Folge dieser Bearbeitung . So schnell sich ein Körper mit einer äußeren Kraft in Gleichgewicht setzt, so langsam schreitet in der Regel die Molekularbewegung

1) M L Frankenheim, Journ f prakt Chemie 54, 448, 1851

2) M L Frankenheim, Journ f prakt Chemie 54, 473, 1851

fort, welche das Gleichgewicht im Innern herbeizuführen strebt . . Romische oder mittelalterliche Messing- oder Bronze-  
gerate und Silbermunzen sind häufig ganz sprode und im Bruch  
kristallinisch geworden . " Erhöhung der Tempe-  
ratur „hebt das abnorme Gefüge der Kor-  
per, auf welche Weise es auch entstanden  
sein mag, auf . . der Körper wird zu einem Aggregate  
von Kristallen, deren Größe und Deutlichkeit in raschem Ver-  
hältnisse mit der Höhe und Dauer der Erwärmung steigt  
Diese Art von Molekularbewegung wird auch durch die Er-  
schütterung der Körper befördert. . Viele Maschinen-  
teile haben die Form von Stäben mit sehnigem Gefüge . Aber  
langere Zeit hindurch wiederholte Erschütterungen verändern  
den Stab in ein Aggregat kristallinischer Körner Es  
bringen also Erwärmung, Erschütterung und was sonst die Be-  
weglichkeit der Teile eines festen Körpers erhöht, ja sogar die  
Zeit allein, ohne deren Hilfe, dieselbe Wirkung hervor, nämlich  
die Aufhebung der Abnormalität und die Entwicklung des  
kristallinischen Gefüges Der Zustand des Körpers, bei  
welchem die Teile am besten im Gleichgewicht sind, nach  
welcher sie in jeder Lage streben, in die sie durch den Einfluß  
anderer Kräfte gebracht sein mögen, besteht daher in der  
Bildung regelmäßiger Kristalle Jeder andere Zustand ist ein  
abnormaler“<sup>1)</sup>

Weder diese abnorme Struktur noch Mischung verschiede-  
nener Stoffe ist nach Frankenheim als wirklicher  
Amorphismus zu bezeichnen. Er schreibt nämlich weiter  
„Aber auch die abnormen Körper sind nicht etwa amorph  
Sie bestehen ebenfalls aus Kristallen, in denen aber die Scharfe  
der Winkel und Flächen durch den gespannten Zustand der  
Teile etwas gelitten hat Amorphe Körper in dem Sinne, den  
man gewöhnlich damit verbindet (unregelmäßige Aggre-  
gate gleichartiger Moleküle [O L]) gibt es nicht unter den

1) Vgl auch Ch Ed. Guillaume, Actes de la Soc. Helvé-  
tique des Sc. nat., Fribourg 1907, I, 216

festen Körpern, — denn die Festigkeit beruht auf der Kristallisation“.

An anderer Stelle schreibt Frankenheim<sup>1)</sup> „Eine Erscheinung, welche es notwendig machte, eine wirkliche Amorphie anzunehmen, ist nicht vorhanden. Das Ganze mag amorph erscheinen und alle Eigenschaften eines homogenen Körpers haben, aber dennoch bestehen die Glaser, wie die Körper mit zusammengesetztem Gefüge und wie Fett und Harz, aus kleinen, aber im Vergleich zu der Größe der Moleküle, wie die Atomen-Theorie sie verlangt, immer noch sehr großen kristallinen Teilen“<sup>2)</sup>

W Voigt<sup>3)</sup> kommt auf Grund seiner Untersuchungen über Elastizität zu dem Ergebnis „Les propriétés élastiques des corps isotropes ne peuvent être expliquées par l'hypothèse moléculaire que si l'on admet que ces corps sont composés de fragments de cristaux“.

Widerlegt wurde diese Auffassung durch A Kundt<sup>4)</sup>, welcher darauf hinweist, daß solche Aggregate doppelbrechender Kriställchen „Aggregatpolarisation“ zeigen mußten.

Meine Ergebnisse über die Natur der sog. drei Aggregatzustände eines Körpers haben die bestehenden Schwierigkeiten hinweggeräumt. Ein amorpher Körper ist demnach nicht wie ein Kristall eine Aggregation gleichartiger Moleküle<sup>5)</sup>, sondern

1) M L Frankenheim, Journ f prakt Chem 54, 456, 1851. Vgl auch Chwolson, Lehrb d Phys 3, 583, 1905.

2) Ähnlich W Voigt, Wied Ann 38, 573, 1889, O N Witt, Prometheus, 17, 225, 1906, P P v Weimarn, Zeitschr f Chem und Industr. d Kolloide 3, Heft 4, 1908 und 7, 29, 1910.

3) W Voigt, Rapp près au Congr intern de Physique. Paris 1900, S 67.

4) Vgl A Kundt, Pogg Ann 123, 410, 1864 und V v Ebner, Wien Sitzb 98 (IIa), 1283, 1889.

5) Noch 1906 schreibt G Wyrouboff (Revue générale des Sciences 17, 1057, 1906) „Si c'est la cohésion seule qui intervient, nous aurons un corps solide amorphe, si c'est l'orientation, qui se manifeste exclusivement, nous aurons un corps anisotrope et en même temps plus ou moins liquide“.

stets ein Gemisch verschiedenartiger, mindestens von Molekülen der flüssigen und der festen Modifikation. Daß bei einzelnen Molekülen keine Aggregatpolarisation eintreten kann ist einleuchtend, denn selbst wenn wir ein einzelnes Molekül wahrnehmen könnten, hinsichtlich seiner Ausdehnung, konnte es doch nur in einem von Schwarz nicht zu unterscheidenden Grau I O zwischen gekreuzten Nicols erscheinen und bei der völlig unregelmäßigen Lage, werden sich immer Paare von Molekülen in um  $90^\circ$  verdrehter Stellung vorfinden, deren Wirkung auf das polarisierte Licht sich kompensiert. Tatsächlich lassen sich aber einzelne Moleküle nicht als kleine Kristalle betrachten, da sie bedeutend kleiner sein müssen als eine Lichtquelle, so daß die gewöhnlichen Gesetze der Lichtbrechung auf sie keine Anwendung finden.

Sohncke<sup>1)</sup> weist darauf hin, daß während doppelbrechende Kristalle polarisierte Fluoreszenz zeigen, dies bei Gläsern und isotropen Kristallen nicht der Fall ist. Bei ersteren erklärt es sich durch die unregelmäßige Anordnung, der anisotropen Moleküle, bei letzteren durch die Zwillingstellung derselben, wie sie Mallard annimmt<sup>2)</sup>

Eine Schwierigkeit, die sich der dargelegten Theorie des amorphen Zustandes entgegenstellt, ist die, daß Moleküle verschiedener Modifikationen nebeneinander bestehen können, obschon dies eigentlich nur bei der Umwandlungstemperatur möglich erscheinen konnte, da eine geringe Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur gegenüber jener Umwandlung in einen oder andern Sinne veranlaßt. Wenn, wie oben angenommen, in gefrierendem Wasser Eismoleküle neben Wasser

S 1056 „Mais rien ne nous démontre que les molécules qui entrent dans la constitution des corps amorphes soient différentes de celles qui forment les cristaux, tout concourt, au contraire, à faire admettre que les différences essentielles qui existent entre les deux états de la matière tiennent non à la qualité des molécules, mais à leur distribution dans l'espace“

1) Sohncke, Wied Ann 58, 417, 1896

2) E. Mallard, Traité de crist 6, 262 u 305, 1884

vorhanden sind, so kann dies ohne weiteres als Dissoziationserscheinung, als Fall von chemischem Gleichgewicht gedeutet werden, weil man sich die Moleküle in lebhaftester Wimbewegung begriffen vorstellen muß. In einem amorphen festen Körper können aber die Moleküle nicht wandern. Um die Schwierigkeit zu beseitigen, ist anzunehmen, daß auch die Hin- und Herbewegung um mittlere Gleichgewichtslagen denselben Effekt hat, wie die fortschreitende Bewegung bei Flüssigkeitsmolekülen.

## XVI. Isomorphe und anomale Mischkristalle.

Beruht, wie wir gefunden, der Unterschied eines amorphen Körpers von einem Kristall darauf, daß ersterer ein Gemisch verschiedenartiger Moleküle ist, während die Kristallmoleküle der Definition gemäß sämtlich gleich beschaffen sein müssen, so waren Kristalle aus Molekülen von zwei oder mehr Stoffen undenkbar, sofern nicht etwa diese Stoffe bereits in jedem Molekül gemischt waren. Übergänge zwischen kristallinen und amorphen Körpern waren aus gleichem Grunde ebenfalls völlig ausgeschlossen. Homogenität, sowohl physikalische wie chemische gehört in der Tat gemäß der bis in die neueste Zeit allgemein angenommenen Auffassung des Kristallbegriffs zum Wesen eines Kristalls. Wie sollte auch ein regelmäßiges Raumgitter der Moleküle möglich sein, wenn ganz anders geartete fremde Moleküle sich einlagern? Wohl waren zwar gefarbte Mineralien und Edelsteine lange bekannt, indes war man naturgemäß der Ansicht, es handle sich um Einschlüsse von Farbstoffpartikelchen, die von dem wachsenden Kristall umschlossen wurden, ähnlich wie häufig Einschlüsse von Mutterlauge, von Sandkörnern usw. sich vorfinden. De Sénarmont war es gelungen, wasserhaltiges Strontiumnitrat durch Farbholzextrakt dichroitisch zu färben. Daraus konnte man schließen, unsichtbare Farbstoffkriställchen hatten sich in paralleler Stellung eingelagert, falls man nicht mit Kundt eine direkte Wirkung der Molekularkräfte auf den Dichroismus der eingeschlossenen Substanz annehmen wollte<sup>1)</sup>. An homogene Einlagerung nach Art einer Lösung dachte man aber

1) Vgl. auch H. Siedentopf, Ber. d. d. phys. Ges. 1910 S. 32

nicht, denn das Gesetz der getrennten Kristallisation schien ein allgemeines<sup>1)</sup> Im Granit z. B. haben sich die drei Mineralien Quarz, Feldspath und Glimmer bei der Kristallisation streng gesondert. Will der Chemiker ein Präparat vollkommen rein darstellen, so läßt er es kristallisieren und trennt die Kristalle von der Mutterlauge (Reinigung durch Umkristallisieren). Allerdings beobachtete schon im Jahre 1821 E. Mitscherlich eine Ausnahme von der Regel und bald fanden sich noch mehr, aber immer nur bei sog. isomorphen Stoffen, d. h. solchen, welche gleiche Kristallform und analoge chemische Zusammensetzung besitzen, so daß man annehmen konnte, es finde gleichmäßige Einlagerung des fremden Stoffs in alle Moleküle des Kristalls statt, die man sich, um die beliebigen variablen Mischungsverhältnisse zu erklären, aus sehr vielen chemischen Molekülen zusammengesetzt denken mußte. Setzen wir beispielsweise zu einer Lösung von farblosem Thonerdealaun etwas violetten Chromalaun und lassen die Mischung kristallisieren, so sind die sich ausscheidenden Kristalle der Farbe des Gemenges entsprechend violett gefärbt, sind also Mischkristalle von Thonerde- und Chromalaun. Je mehr wir von dem farbigen Alaun zusetzen, um so intensiver wird auch die Färbung der Kristalle, bis sie schließlich in reinen Chromalaun übergehen.

Setzt man nun aber einen Chromalaunkristall in eine schwach übersättigte Lösung des andern, so wächst er als farblos-er Thonerdealaun weiter, umgekehrt umkleidet sich ein Kristall des letzteren in einer Lösung von Chromalaun mit einer violetten Rinde, es entsteht ein Schichtkristall. Zwischen solchen Schichtkristallen und den ganz homogenen Mischkristallen gibt es alle möglichen Übergänge. Man kann

1) Vgl. auch O. Lehmann, Molekularphysik I, 704, 1888, u. Physikal. Zeitschr. XI, 44, 1910. Die Moleküle des Lösungsmittels werden beim Zusammenschluß der Kristallmoleküle zum Kristall aus der Mischung hinausgeschoben, das Kristall reinigt sich selbst von solchen fremden Molekülen.

durch stetige Änderung des Mischungsverhältnisses der Lösungen Kristalle erhalten, die am einen Ende aus Tonerde, am andern aus Chromalaun bestehen und dazwischen stetige Änderung der Zusammensetzung aus beiden Stoffen zeigen. Die Moleküle eines solchen geschichteten Mischkristalls sind sicher nicht gleichartig und dennoch zeigt sich keine Störung des molekularen Aufbaus. Dies gibt zu denken. So schrieb schon Frankenheim<sup>1)</sup> bezüglich der isomorphen Mischungen. „Da die gemischten Arten sich in ihren physikalischen Eigenschaften wie homogene Körper zu verhalten scheinen, so nimmt man in ihnen, wie bei flüssigen Verbindungen von Alkohol oder Salzen mit Wasser, eine molekulare Verbindung d. h. eine innige<sup>2)</sup> Durchdringung der Bestandteile an. Aber diese Analogie ist nicht vorhanden und man würde den Zustand, in dem sich die Verbindung isomorpher Körper befindet, gewiß nicht von dem, in welchem sich andere zusammenkristallisierte Salze befinden, unterschieden haben, wenn sie nicht durch ihre Durchsichtigkeit und ihre Kristallisation sich beinahe wie homogene Körper verhielten. Aber Durchsichtigkeit ist kein Beweis von Homogenität. Sie ist bei der als Tabaschir bekannten sehr porösen Kieselerde so groß, daß man das Brechungsverhältnis messen konnte, und sie wurde unstreitig noch vollständiger gewesen sein, wenn die Kieselerde statt mit Luft mit einem andern, ihr in der Lichtbrechung nahe stehenden Körper gemengt gewesen wäre<sup>3)</sup>. . . Auch ist die Durchsichtigkeit bei den gemischten Arten nur eine seltene Ausnahme. Der reine kohlensaure Kalk ist als Kalkspath wie als Arragonit wasserhell, aber eine geringe Quantität eines

1) M. L. Frankenheim, Journ f prakt Chem 26, 258, 1842

2) D. h. Mischung in jedem Molekül, wie oben (S 123) angegeben, solche Moleküle als Aggregate sehr vieler chemischer gedacht

3) Vgl auch van Bemmelen, Zeitschr f anorg Chem 59, 225, 1908 u 62, 1, 1909; H Siedentopf l c u A Coehn, Zeitschr f Elektrochem 1909, 652.



an sich ebenso wasserhellen kohlelsauren Salzes macht den Kristall trube, zuweilen fast undurchsichtig<sup>1)</sup> .. Auch die Kristallisation ist bei den gemischten Arten selten so vollkommen, wie bei den reinen Arten. Der Durchgang (die Spaltbarkeit), der im Kalkspath so vollkommen ist, ist in den gemischten Arten oft unterbrochen, ja zuweilen in kristallographisch gleichen Richtungen nicht gleich stark“ Demgemäß kommt Frankenheim zu dem Schluß (S 260) „Die Kristalle der gemischten Arten sind regelmäßige Gruppierungen der Kristalle der reinen Arten Die Größe der Gemengteile ist nicht kleiner als bei Gemengen von Kristallen verschiedener Gattungen“ (Es sind aber nicht molekulare Gemenge O L)

Regelmäßige Gruppierung oder Bildung von Schichtkristallen war allerdings auch bei nicht isomorphen Stoffen beobachtet worden, wie Natronsalpeter und Kalkspath<sup>2)</sup>, Glimmer und Jodkalium usw, doch kannte man keine anscheinend homogenen Mischkristalle Nach der Theorie des Isomorphismus war dies selbstverständlich Zwischenlagerung einzelner fremder Moleküle zwischen die der reinen Substanz war unmöglich und Einlagerung in die Moleküle war eben nur denkbar bei analoger chemischer Zusammensetzung und gleichartiger Kristallisationskraft, die sich durch gleiche Kristallform kundgeben mußte.

Daß beim Zusammenkristallisieren von Kupfervitriol und Eisenvitriol sich durchsichtige Mischkristalle bilden, erklärte Lecoq de Boisbaudran<sup>3)</sup> dadurch, daß außer den gewöhnlichen Modifikationen dieser beiden Stoffe noch für sich schwer zu erhaltende labile existieren, welche damit wech-

1) Vergl auch die Farbenercheinungen bei Mischung zweier flüssig-kristallinischer Modifikationen O Lehmann, physikalische Zeitschr 7, 578, 1906

2) Siehe auch Th V Barker, Zeitschr f. Kristallogr 45, 1, 1908

3) Lecoq de Boisbaudran, Ann chim phys (4) 18, 246, 1869.

selweise isomorph sind. Albit  $\text{Na Al Si}_2\text{O}_6$  und Anorthit  $\text{Ca Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , welche nicht analog chemisch zusammengesetzt sind und doch Mischkristalle bilden <sup>1)</sup>, erklärte man doch als isomorph, indem man  $\text{Na}_2$  als gleichwertig mit  $\text{Ca}$ , und  $\text{Si}_2$  mit  $\text{Ca Al}_2$  betrachtete <sup>2)</sup>. Gibt man nun aber auch diese recht gezwungene Erklärung als richtig zu, so daß das Gesetz des Isomorphismus allgemein gültig wäre, so mußte man doch erwarten, isomorphe Stoffe würden immer Mischkristalle bilden. Eine oft gebrauchte Definition des Isomorphismus enthält in der Tat geradezu die Forderung solcher Mischungsfähigkeit



Fig 74

Ich fand nun aber eine ganze Reihe von Stoffen, die durchaus analoge chemische Zusammensetzung und gleiche Kristallform haben und sich dennoch gar nicht oder nur in geringem Maße mischen, wie z B Salmiak mit Chlorkalium, Chlornatrium oder regularem Ammoniumnitrat, Chlorsilber mit regularem Jodsilber, Natronsalpeter mit Kalisalpeter usw <sup>3)</sup>,

1) Vgl G Tschermak, Wien Sitzb 50 (1), 566, 1864, 50 (1), 192, 1879, Tschermaks Min u petrogr Mitt 3, 117, 1880, 5, 189, 1882 u E Mallard, Bull soc min Fr 4, 96, 1881

2) Vgl Retgers, Zeitschr f phys Chem 3, 552, 1889 und A Arzruni, Phys Chem der Kristalle, Braunschweig 1893, S 166

3) O Lehmann, Zeitschr f Kristallogr 1, 489, 1877, Molekularphysik 1, 419, 1888

umgekehrt fand ich eine Art von Übergang zwischen Schicht- und Mischkristallen zuerst bei Salmiak und Kupferchlorid<sup>1)</sup>



Fig 75

(Fig 74 u. 75), später in zahlreichen anderen Fällen schließlich sogar homogene Mischkristalle nicht isomorpher Stoffe,

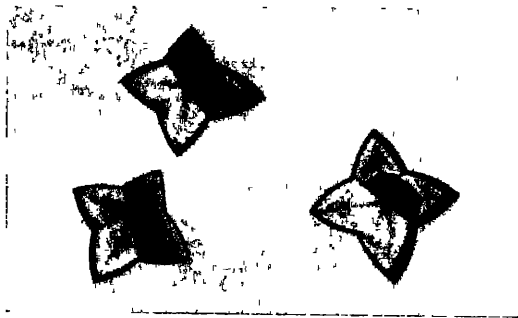


Fig 76

zuerst bei Salmiak und Eisenchlorid (Fig 76), später bei ca. 300 andern Gemischen speziell farbiger und farbloser Sub-

1) O Lehmann, Zeitschr f Kristallogr l c , Flüssige Kristalle 156

stanzen (künstlich gefarbte Kristalle)<sup>1)</sup> Ich erhielt dilut gelb gefarbte Würfel von Salmiak in allen möglichen Farbenabtonungen vom dunkeln Rotgelb bis zur volligen Farblosigkeit (je nach der Menge des zugesetzten Eisenchlorids) und stets farbten sich die Kristalle bedeutend dunkler als die

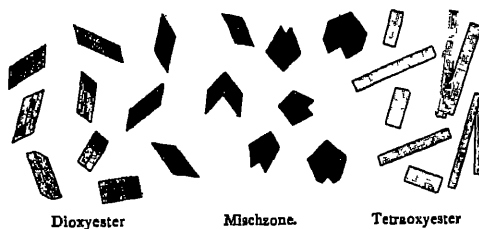


Fig 77

Lösung, so daß nicht etwa Einschlüsse von Mutterlauge in Betracht kommen konnten. Die aus sehr heißer Lösung entstehenden Würfel der labilen Modifikation farbten sich nicht, wurden aber plötzlich gelb, nachdem Umwandlung in die ge-

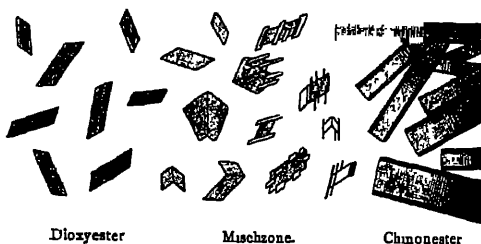


Fig 78

wöhnliche Modifikation eingetreten war. Weitere interessante Fälle beobachtete ich bei Präparaten von Hermann (z. B. Fig. 77, Kristallisation an der Grenze von Dioxychinonparadikarbonsaureester und Chinondihydroparadikarbonsaure-

1) O L e h m a n n, Zeitschr f Kristallogr 8, 433, 1883 u. Zeitschr f phys Chem I, 15, 1887, 8, 543, 1891, und Wied Ann. 51, 47, 1894

ester, Fig 78 an der Grenze von Tetraoxybenzolparadikarbonsäureester und Dioxychinonparadikarbonsäureester), nachdem schon Hermann<sup>1)</sup> selbst ähnliche Fälle konstatiert hatte. So sah ich mich denn veranlaßt, gegen die herkömmliche Meinung die chemische Homogenität als wesentliches Attribut eines Kristalls aus der Kristalldefinition zu streichen

Die Aufnahme dieser Entdeckung der sog „anormalen Mischkristalle“ war eine nicht minder ablehnende als die Entdeckung der Umwandlungstemperatur<sup>2)</sup>, wie man bei Durchsicht der einschlagigen Werke bis in die neueste Zeit leicht erkennen kann. Das Gesetz der Isomorphie, ein Grundpfeiler der mineralogischen Systematik und ein wichtiges Hilfsmittel für Molekulargewichtsbestimmungen galt als unantastbar, mein Vergleich der Mischkristalle mit Lösungen als ausgeschlossen. Erst als J H van 't Hoff diesen Vergleich (entgegen meiner Auffassung) dahin erweiterte, die Mischung zweier Kristalle müsse auch im festen Zustande möglich sein, ebenso wie zwei Flüssigkeiten ineinander diffundieren können, wodurch die Übertragung der für flüssige Lösungen gültigen Formeln möglich wurde, fanden die anormalen Mischkristalle unter der Bezeichnung „feste Lösungen“ allgemeinen Eingang, ihre Existenz wird heute nicht mehr bezweifelt. Dennoch mußtraut man noch immer dem Mikroskop, mit dessen Hilfe sie aufgefunden wurden

Nach van 't Hoffs Anschauung von der Übereinstimmung des Verdampfungs- und des Lösungsprozesses kann man die Bildung der Mischkristalle vergleichen mit der von Flüssigkeitsgemischen durch Kondensation aus dem dampfförmigen Zustand. Ähnlich wie die Dampftension eines Flüssigkeitsgemisches, wie Wasser und Alkohol, kleiner ist als die Tensionen der einzelnen Flüssigkeiten, muß die Löslichkeit (Lo-

1) Hermann, Ber d d chem. Ges. 19, 2235, 1886

2) Vgl H Kopp, Ber d d chem Ges 17, 1114, 1884 und O Lehmann, ibid 1733 u. Flüssige Kristalle 155

Lehmann, Flüssige Kristalle

sungstension, Dampftension) eines Mischkristalls kleiner sein als die seiner Komponenten. Ein breiiges Gemenge der letzteren wird also allmählich von Mischkristallen aufgezehrt werden, insofern erstere eine Lösung bilden, die in bezug auf die Mischkristalle übersättigt ist<sup>1)</sup>. Nicht mischbare Kristalle können höchstens Schichtkristalle bilden. Eine vermittelnde Stellung nehmen die beschränkt mischbaren Flüssigkeiten bzw. die beschränkt mischbaren Kristalle ein. Da alle möglichen Übergänge tatsächlich zu beobachten sind, scheint der Schluß gerechtfertigt, Mischkristalle seien als molekulare Schichtkristalle aufzufassen. Ob man sie aber nach van 't Hoff<sup>2)</sup> als „feste Lösungen“ bezeichnen darf, erscheint dagegen fraglich<sup>3)</sup>, denn eine Diffusion der Komponenten ineinander ist (wenigstens bei festen Kristallen) nicht zu beobachten. Nach meiner Ansicht ist die Kraft, welche die fremden Moleküle festhält, dieselbe, welche überhaupt das Kristallwachstum bedingt, die Adsorptions- oder Kristallisationskraft, dieselbe Kraft, welche auch die Kondensation eines Dampfes zu Tropfen bewirkt, wenn dessen Spannung die normale Dampftension übertrifft. Ebenso wächst ein Kristall, wenn der osmotische Druck (die tatsächliche Konzentration, Dampftension) der gelosten Substanz die normale Lösungs- oder Dampftension (die Sättigungskonzentration) übersteigt. Ein Kristall wächst nur in übersättigter Lösung (vgl. oben), er wächst auch durch Aufnahme fremder Moleküle nur, wenn die Lösung als Lösung dieses fremden Stoffes in bezug auf ihn übersättigt ist<sup>4)</sup>, man darf aber diese Einlagerung nicht einfach als eine Wirkung der

1) Für Kristallbildung durch Sublimation gilt gleiches für die Dampftensionen. Mischkristalle haben kleinere Dampftension als die Komponenten, ein Gemenge nicht mischbarer Kristalle hat größere Tension als der schwerer flüchtige Bestandteil.

2) J. H. van 't Hoff, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 5, 325, 1890, W. Nernst, *ibid.* 6, 577, 1890 und O. Lehmann, *Flüssige Kristalle* S. 170.

3) Siehe auch G. Brunl, *Feste Lösungen und Isomorphismus*, Leipzig, Acad. Verlagsges. 1908, S. 8.

4) O. Lehmann, *Wied. Ann.* 13, 510, 1881, *Zeitschr. f. Krist.* 8, 527, 1883. Vgl. auch *Flüssige Kristalle* S. 160.

Expansivkraft (des osmotischen Druckes) betrachten, vermöge deren das gelöste Material gewissermaßen in den Kristall hinein, wie in einen leeren Raum hinein, verdampft, diffundiert, sondern es handelt sich um eine kombinierte Wirkung jener Kraft und der Adsorptionskraft, ganz wie im Falle der Diffusion von Flüssigkeiten, während allerdings bei Gasen lediglich die Expansivkraft die Ursache der Diffusion ist. Auch bei Flüssigkeiten kann gewöhnlich die Adsorptionskraft außer Betracht bleiben, da ihre Arbeit vollständig kompensiert wird durch die Arbeit, welche gegen die Kohäsion geleistet werden muß, um die vorhandenen Moleküle auseinander zu drängen.

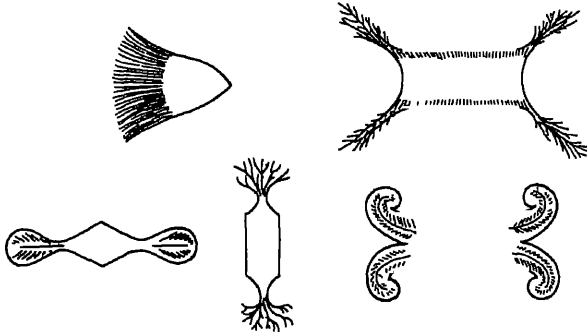


Fig 79

Die Wirkung der Adsorptionskraft macht sich bei der Entstehung von Mischkristallen auch dadurch geltend, daß die Einlagerung des fremden Stoffs in regelmäßiger Orientierung zu dem Raumgitter erfolgt. Dies läßt sich aus dem auftretenden Dichroismus erkennen, der z. B. sehr schon hervortritt bei Färbung von Mekonsäure mit Gentianaviolett oder Phtalsäure mit Safranin.

Man kann gerade in diesen Fällen, namentlich im ersteren auch ohne weitere Messungen lediglich durch Beobachtung der Intensität der Färbung erkennen, wie zunehmender Gehalt an fremder Substanz die Wachstumsgeschwindigkeit vermindert und die Homogenität der Kristalle stört, so daß Krümmungen und Verzweigungen entstehen (Fig 79) bis zur Bildung sog.

Spharokristalle<sup>1)</sup>, d. h. Verzweigung nach allen Richtungen in gleichlange Fasern (Fig 80) Lediglich durch Beimischung fremder Stoffe kann man somit stetige Übergangsformen erhalten von den vollkommen regelmäßigen Kristallen bis zu



Fig 80

jenen bereits oben (S 54) besprochenen merkwürdigen Formen, die Vogelsang als „Kristalliten“ bezeichnet

Damit sind diese erklärt, zugleich ist aber auch bewiesen, daß die physikalische Homogenität ebensowenig

wie die chemische notwendiges Attribut eines Kristalls ist. Man kann wohl unterscheiden zwischen homogenen und inhomogenen Kristallen, doch dürften absolut homogene in der Natur gar nicht vorkommen



Fig 81.

1) Sehr schöne Sphärokristalle (Fig 81) bilden sich bei Erstarren

dann langsamer Kühlung eines Präparates von Benzoin, welches mit etwas Kolophonium versetzt und unter ebenem Deckglas geschmolzen wurde. Die rasche Kühlung kann auf Quecksilber erfolgen. Zweckmäßig kühlt man bis zur amorphen Erstarrung und erwärmt dann wieder mäßig. Ebenso erhält man Sphärokristalle von Cholesterylacetat, welches gewöhnlich genügend Verunreinigungen enthält. Zwischen gekreuzten Nicols bieten dieselben, wenn die Dicke der Schicht zur Erzeugung von Interferenzfarben 10 zureicht, einen prächtigen Anblick. Man sieht ringförmige farbige Zonen durchzogen von schwarzem Kreuz. Beim Drehen des Objektisches bleibt letzteres stehen.



## XVII. Amorphe Stoffe sind keine Phasen.

Je mehr fremde Moleküle sich in einen Kristall einlagern, um so unregelmäßiger wird die Struktur. Wird sie schließlich völlig regellos werden, lassen sich auf solche Weise Übergänge zu amorphen Körpern erhalten?

Wie bereits bemerkt, bewirken fremde Zusätze auch Verminderung der Wachstumsgeschwindigkeit und der maximalen Größe der Individuen. Bei zu starker Verunreinigung hört die Wachstumsfähigkeit überhaupt auf, damit verschwindet auch die Möglichkeit einer stetigen Annäherung an den amorphen Zustand.

Waren amorphe Stoffe lediglich quasianisotrop, kryptokristallinisch (vgl. S. 40) oder unregelmäßige Aggregate derselben Moleküle, aus welchen die Kristalle bestehen, so mußten sie „Phasen“ sein, d. h. sie mußten die Fähigkeit haben, aus Flüssigkeiten oder Gasen nach der Auflösung sich wieder zurückzubilden. Daß sie diese Fähigkeit nicht besitzen, haben zuerst meine Untersuchungen über das Wachstum der Vogelsangischen Globuliten aufgedeckt.

Wie irrige Vorstellungen man diesbezüglich bis dahin hatte, geht hervor aus den Angriffen, welche gegen mein Versuchsergebnis gerichtet wurden. So sagt z. B. Schaum<sup>1)</sup> „Ganz unzutreffend aber ist es, wenn von den amorphen Körpern behauptet wird, daß sie in ihrer Lösung auch nicht unter den günstigsten Bedingungen weiter zu wachsen vermöchten. Es gibt keinen zureichenden Grund, welcher der Bildung einer in bezug auf eine amorphe Substanz übersättigten Lösung

1) Schaum, Habilitationsschrift, Marburg 1904, S. 35

entgegenstände, in einer solchen muß aber die amorphe Substanz unbedingt weiter wachsen!“ Auch W Ostwald<sup>1)</sup> spricht sich in gleicher Weise aus. „Letztere Eigenschaft (d. h. die Eigenschaft in übersättigter Lösung zu wachsen) kommt jedem Stoff zu, der mit seiner übersättigten Lösung heterogen ist, d. h. derselben gegenüber eine Begrenzungsfläche zeigt“ Die physikalische Chemie hat, wie man sieht, bis in die neueste Zeit den Unterschied eines amorphen und kristallisierten Stoffes nicht richtig erfaßt<sup>2)</sup> Meine Ergebnisse schienen derart allem Bekannten zu widersprechen, daß man gar nicht für nötig hielt, auch nur einen kleinen Versuch zu machen, sie zu prüfen, daß man sie vielmehr kurzerhand als unrichtig erklärte Das Kristallisationsmikroskop hat also auch bezüglich des amorphen Zustandes etwas wesentlich Neues zu Tage gefordert, ein Charakteristikum dieses Zustandes, welches zugleich eine präzise Definition des Kristallzustandes ermöglicht

Das Hauptmerkmal der Kristalle ist hiernach ihre Fähigkeit zu wachsen, in übersättigten Lösungen und Dämpfen und bei Umwandlung polymorpher Modifikationen<sup>3)</sup>, sowie auch bei chemischen Reaktionen und elektrolytischen Ausscheidungen, welche letztere Fälle aber nach meiner Auffassung<sup>4)</sup> sich auf erstere reduzieren Wesentlich ist ferner, daß ein

1) W Ostwald, Lehrb d allg Chem II (2), 202, 1899

2) So findet man z B den Ausdruck „Glasphase“ In W Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, Teubner 1910, S 18 wird gesagt, durch Druck doppelbrechend gewordene amorphe Stoffe seien ebenfalls Kristalle und, um den Mangel der Wachstumsfähigkeit, durch welchen sie sich von echten Kristallen unterscheiden, zum Ausdruck zu bringen, empfehle es sich, sie als „kristallinische“ Stoffe zu bezeichnen, die echten Kristalle als „kristallisierte“ (!) Daß „kristallinisch“ seit alter Zeit in allen mineralogischen Werken Stoffe heißen, die aus vielen kleinen Kristallen bestehen, wird nicht berücksichtigt

3) O Lehmann, Zeitschr f Kristallogr 18, 457, 1890

4) O Lehmann, Zeitschr. f Kristallogr 1, 433, 1877 und 17, 274, 1889

Kristall nirgendwo Unstetigkeiten zeigt Ein Stuck Kalkstein z B , welches im Dunnschliff unter dem Mikroskop erscheint, wie Fig 89, ist kein Kristall, sondern eine kristallinische Masse, bestehend aus zahlreichen Kristallen in verschiedener Lage, die durch Unstetigkeitsflächen voneinander getrennt sind

In Kurze kann man deshalb sagen ein Kristall ist eine mindestens bezüglich des Wachstums anisotrope Phase ohne Unstetigkeiten<sup>1)</sup>, welche mit andern Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht sein kann, während amorphe Stoffe diese Eigenschaft nicht besitzen d h. keine Phasen sind

Amorphe Körper können sich wohl auflösen, entweder unbeschränkt oder bis zu einem bestimmten Sättigungspunkt, die Lösung ist aber nicht reversibel, d h bei Überschreitung des Sättigungspunktes tritt kein Wachsen der vorhandenen Partikelchen ein, sondern nur Ausscheidung neuer winziger Partikelchen, und zwar nicht fester Teilchen, sondern von Tropfchen, die erst allmählich erstarren Diese Tropfchenauscheidung berechtigt nicht, den amorphen festen Körper als Phase zu bezeichnen, denn zu einer solchen gehört, daß beim Gleichgewicht mit der angrenzenden Phase (Lösung) von beiden Seiten gleich große Mengen durch die Grenzfläche hindurchwandern<sup>2)</sup>

Ein hervorragender Chemiker veranlaßte mich einmal, zu untersuchen, ob ein von ihm erhaltener Verdampfungsruckstand, der beim Zerstoßen glänzende Splitter ergeben hatte, kristallinisch oder amorph sei<sup>3)</sup> Die Aufgabe konnte sofort mittels des Mikroskops gelöst werden, denn die Splitter lösten sich in Berührung mit beliebig konzentrierter Lösung immer nur auf, niemals konnte einer zum Weiterwachsen gebracht werden

1) O Lehmann, Ann d Phys 27, 1100, 1908

2) J. A Muller, Compt rend 146, 866, 1908

3) O Lehmann, Kristallanalyse, Leipzig, W Engelmann 1891, S. 81 Vgl a C Doelter, Kolloid-Zeitschr 7, 32, 1910

Während man Kristalle leicht durch Umkristallisieren oder Sublimieren reinigen kann, ist dies bei amorphen Körpern naturgemäß nicht möglich. Ein solcher Körper hat zwar eine bestimmte Lösungs- und Dampftension, er vermag aber ebenso wenig in einer Lösung wie in dem Dampfe zu wachsen. Wird der Dampf komprimiert oder stark abgekühlt, so tritt Kondensation entweder in feinen Nebeltropfchen oder in kleinen Kriställchen ein. Fallen beide zugleich aus, so werden die Tropfchen ihrer größeren Dampftension halber alsbald von den Kriställchen aufgezehrt<sup>1)</sup>

Vogelsang hatte wie a S 54 gezeigt, den Globuliten Wachstum in Kugelform zugeschrieben, weil sie embryonale Formen mit noch nicht deutlich ausgeprägter Anisotropie seien<sup>2)</sup>. Demnach drängt sich die Frage auf, kann ein Kristall mit verschwindender Anisotropie in Kugelform wachsen? Wenn es solche Kristalle gäbe und man würde ein kugelförmig zugeschliffenes Stück in eine Lösung einbringen, in welcher es wächst, so würde eben die Ergänzung zum Polyeder erst im Laufe außerordentlich langer Zeit erfolgen. Anfanglich würde es wohl als Kugel wachsen, aber nach und nach würde sich die Form immer mehr der polyedrischen nähern. Jedenfalls würde eine solche Kugel, z. B. von Kristallzucker, wachsen, während eine aus amorphem Zucker gebildete Kugel nicht wachsen würde.

Das Kugelwachstum der Vogelsangschen Globuliten erklärt sich nur dadurch, daß sie keine amorphen festen Körper, sondern Flüssigkeitstropfchen sind, welche infolge der Oberflächenspannung Kugelform annehmen und sich weit weniger durch Wachstum als durch Zusammenfließen kleinerer Tropfchen vergrößern. Eine deutliche Vorstellung von der geringen Größe direkt sich ausscheidender Flüssigkeitstropfchen geben die Nebeltropfchen. E. Mitscherlich<sup>3)</sup> sagt „Nieder-

1) O L e h m a n n, Zeitschr f phys Chem 9, 671, 1892

2) W o O s t w a l d, Kolloidchemie S 122, hält die Existenz von Globuliten mit allmählich sich entwickelnder Anisotropie für erwiesen!

3) E M i t s c h e r l i c h, Pogg Ann 49, 405, 1840

schlage, welche in Flüssigkeiten entstehen, bestehen entweder aus größeren oder kleineren Kristallen oder aus kleinen Kugeln, welche gewöhnlich aneinander gereiht sind, oder aus konglutinierten Massen, indem die einzelnen Teile sich nicht zu Kristallen vereinigen, sondern durch Wasser voneinander getrennt sind. Im feuchten Zustande haben diese Massen die physikalischen Eigenschaften der frischen vegetabilischen und animalischen Gewebe, so daß also, gegen die gewöhnliche Annahme, diese Art von Bildungen sowohl in der anorganischen als organischen Natur vorkommt “

Was die Kugeln anbelangt, von welchen hier die Rede ist, so sind es, meinen (durch die oben erwähnten Arbeiten über Vogelsangs Globuliten angeregten) Untersuchungen<sup>1)</sup> zufolge, im Entstehungszustande Tropfchen übersättigter Lösung, die durch fortgesetzte Entziehung des Lösungsmittels immer dickflüssiger werden und schließlich amorph erstarren. Es heißt an der angegebenen Stelle „Betrachten wir als einfachsten Fall ein Gemenge von Alkohol, Wasser und Öl.“ Bei ein und derselben Temperatur sind zweierlei Gleichgewichtszustände möglich, je nach der prozentischen Zusammensetzung des Gemenges, entweder Öl mit Alkohol und wenig Wasser, oder Wasser mit Alkohol und wenig Öl. Besitzt das Gemenge weder die Zusammensetzung der einen, noch der andern Mischung, so tritt Schichtenbildung (Tropfchenausscheidung, Globulitenbildung) ein, indem sich die Mischung in einen Teil von der einen und in einen von der andern Zusammensetzung scheidet. In ihrem Entstehungszustande sind also die Globuliten nicht einmal Tropfchen übersättigter Lösung, sondern Übersättigung tritt nun erst beim Verdunsten<sup>2)</sup> des Gemenges allmählich ein, indem die Tropfchen immer mehr und mehr des in ihnen noch vorhandenen Lösungsmittels abgeben, so daß zuletzt infolge der zunehmenden Viskosität eine Kristal-

1) O L e h m a n n, Zeitschr. f. Krist. **1**, 466, 1877

2) Der Ausdruck ist gebraucht mit Rücksicht auf die Übereinstimmung von Lösungstension und Dampftension, welche mir damals vorschwebte, ohne daß ich es wirklich ausgesprochen hatte

lisation nicht mehr erfolgen kann und dieselben amorph erstarren“

Kristallisieren die Tropfenchen<sup>1)</sup>, so ist der Niederschlag kristallinisch. Ein solcher kann aber auch natürlich durch direkte Ausscheidung von Kristallen entstehen. Hierüber wird (a a O S 454) gesagt: „Es ist hieraus zu schließen, daß die Bildung kristallinischer Niederschläge auf chemischen Wege darauf beruht, daß die neugebildete Substanz sich erst in dem einen Reagens lost und dann allmählich bei fortschreitender Zerstörung desselben ausfällt, wie jede gelöste kristallisierbare Substanz bei Entziehung des Lösungsmittels.“ Durch die Fig 61, S 83 (Chlorsilberniederschlag) wird dann noch weiter erläutert, daß solche Niederschläge irrtümlicherweise für amorph gehalten werden können. Es wird gesagt: „Durch die verschiedenen Übergänge, welche man erhalten kann, namentlich durch Verzögerung der Ausfällung, läßt sich zeigen, daß dieser kasige Niederschlag nicht eigentlich amorph ist, sondern aus einem Aggregat ungemein kleiner Kriställchen besteht. Die Figuren sind deshalb so gewählt, daß die linke Seite der schnelleren, die rechte der langsameren Ausfällung entspricht. Man nimmt die Erscheinung in dieser Weise wahr, wenn man das Zusammentreten der betr. Lösungen in dem kapillaren Raume zwischen Deckglas und Objektträger mikroskopisch beobachtet.“<sup>2)</sup>

Mit eintretender Starrheit verschwindet die Möglichkeit des Zusammenfließens und damit die Fähigkeit, sich zu vergrößern, zu wachsen. Unter Umständen (z. B. beim Einbringen

1) wie z. B. in Fig 29 a—b in Taf. XX a a O dargestellt.

2) Nur in diesem Sinne kann man P. P. v. Weimarn, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 3, Heft 4, 1908 beistimmen, welcher sagt: „Alle „kolloid-amorphen“ Bildungen bestehen aus festen kristallinischen Körnern, die die Eigenschaft, die Übersättigung stark übersättigter Lösungen aufzuheben, nicht verloren haben.“ Der Niederschlag, welcher bei Mischung alkoholischer Mastixlösung mit Wasser entsteht, beispielsweise, ist nicht kristallinisch, sondern amorph, er besteht aus durch allmähliche Entziehung des Lösungsmittels eingeschrumpften übersättigten Tropfenchen.

alkoholischer Mastixlösung in Wasser) können die Partikelchen so klein werden, daß sie suspendiert bleiben, somit eine kolloidale Pseudolösung bilden

Ist die Molekulartheorie zutreffend, so muß jede Lösung im Grunde als ein Gemisch verschiedenartiger Partikelchen betrachtet werden. In der Tat ist es De Bruyn und Van Calcar gelungen, durch Zentrifugieren die Konzentration von gesättigter Glaubersalzlösung zu beeinflussen. An der Peripherie des rotierenden Gefäßes, wo die Zentrifugalkraft am stärksten ist, konnten sie fast die Hälfte des Salzes auskristallisieren lassen. P. P. von Weimarn gibt an, Bechholds Ultrafilter (Filtrierpapier, dessen Poren mit Gallerte ausgefüllt sind) lasse sich durch Anwendung unorganischer Substanzen so verfeinern, daß man mittelst des osmotischen Druckes das Lösungsmittel von darin gelöster kristalloider Substanz abfiltrieren und diese in Form großer Kristalle als Rückstand auf dem Filter erhalten kann<sup>1)</sup>

Auch bei kolloidalen Lösungen zeigt sich eine Art Sättigung, eine maximale Konzentration, die nicht überschritten werden kann, doch läßt sich dieselbe schwer genau bestimmen (s. Wo Ostwald, Kolloidchemie S. 178). Diffusion und Osmose sind kaum zu bemerken. Die auf Grund des osmotischen Druckes bestimmten Molekulargewichte bei kolloidalen Lösungen sind abnorm groß und nicht konstant, sondern hängen von dem Dispersionsgrade ab (s. Wo Ostwald, Kolloidchemie S. 176).

Während übersättigte kristalloide Lösungen Kristalle abscheiden, findet bei kolloidalen Lösungen lediglich Koagu-

1) Van't Hoffs Auffassung von der Wirkung halbdurchlässiger Membranen besagt im Grunde dasselbe. Bei diesen Versuchen ist auch die Adsorptionskraft zu berücksichtigen. Vgl. Fr. Goppelsröder, Kapillaranalyt. Unters., Verh. d. nat. Ges. Basel 3, 1861, 14, 1901, 17, 1904, 19, 1907 und Kapillaranalyse, Dresden, Th. Steinkopff 1910, ferner A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem. 1909, 652.

lation zu Gallerten statt Aus kolloidalen Partikelchen können sich keine Kristalle aufbauen<sup>1)</sup>

Während kristalloide Lösungen reversibel sind, ist dies bei kolloiden im allgemeinen nicht der Fall<sup>2)</sup>

Wo Ostwald (l c 294 u. 129) betrachtet als Ursache der Bildung kolloidaler, sowie auch kristalloider Lösungen negative Oberflächenspannung, doch ist deren Existenz nicht bewiesen Er sagt<sup>3)</sup> „Sowohl Suspensioide als auch Emulsoide können durch „freiwillige Dispersion“ oder „kolloide Auflösung“ entstehen. Beispiele für die kolloide Auflösung von Suspensoiden bilden viele Farbstoffe, die in anscheinend amorpher, aber auch kristallinischer Form mit Wasser gemengt typische kolloide Lösungen ergeben<sup>4)</sup> Ferner gehören wahrscheinlich hierher die Erscheinungen der „Wiederauflösungen“ der „reversiblen“ aus suspensoiden Lösungen ausgeschiedenen (koagulierten) Niederschläge, der sog „festen Hydrosole“<sup>5)</sup>

Meiner Ansicht nach sind die Vorgänge wesentlich komplizierter, es handelt sich (vgl. Myelinformen) im allgemeinen um chemische Vorgänge Eine Seifenlösung, aus der sich Kristalle bilden können, ist als Gemenge einer kolloiden mit einer kristalloiden Lösung zu betrachten

Durch Zusatz sog „Schutzkolloide“ kann die Stabilität einer kolloidalen Lösung erhöht werden<sup>6)</sup>.

1) Wo Ostwald, Kolloidchemie S 378 schließt dagegen aus den Untersuchungen von O Bütschli und G Quinke, selbst durchsichtige Kristalle könnten emulsoide Beschaffenheit haben

2) Emulsoide (Lecithin-)Fällungen sind reversibel, suspensioide (Cholesterin-) Fällungen irreversibel

3) Wo Ostwald, Kolloidchemie, Dresden 1909, S 295.

4) L Michaelis, Deutsch med Wochenschr 1904, Nr 42, Virchows Archiv, 179, 195, 1905

5) A Lottermoser, Anorgan Kolloide, Stuttgart 1901

6) Vgl M Carey Lea, Sill Journ (3) 41, 482, 1891, O Lehmann, Zeitschr. f phys Chem 14, 157, 301, 1894 und zahlreiche spätere Abh. zitiert in Wo Ostwald, Kolloidchemie S 276



Die Wirkung soll nach der sog. „Umhüllungstheorie“ darauf beruhen, daß die spurenweise vorhandene „emulsoide Phase“ die festen Partikelchen des Suspensoides mit einer dünnen Schicht umgibt, weil die Summe der positiven Oberflächenspannungen zwischen Partikel und Dispersionsmittel sowie zwischen den dispersen Tropfchen des Schutzkolloids und dem Dispersionsmittel größer ist als diejenige zwischen Partikel und Tropfchen<sup>1)</sup> Daß die kolloidalen Lösungen unzweifelhaft heterogene Gemische sind, ergibt sich schon durch das Sichtbarwerden eines hindurchgeleiteten Lichtstrahls infolge diffuser Reflexion an den schwebenden Partikelchen (Tyndallphänomen)<sup>2)</sup>, noch deutlicher aber bei Untersuchung mittelst des Ultramikroskops, mittelst B e c h h o l d s Ultrafilter oder mittelst des elektrischen Stromes (Kataphorese)<sup>3)</sup>.

Wollte man nun Übergänge zu molekularen Lösungen annehmen, so mußte man auch diese als zweiphasische Gebilde betrachten, was nicht angeht, insofern ein einzelnes Molekül naturgemäß keine Phase sein kann, da es sich nicht auflösen vermag (Übrigens kann man auch eine Suspension amorpher Partikelchen nicht als zweiphasisches Gebilde bezeichnen, weil wie gezeigt, amorphe Körper nicht wachsen können, also keine Phasen sind)

Ein absolut unlöslicher Körper oder ein solcher ohne Dampftension (Cellulose, Glas, Horn) ist ebenfalls keine Phase, denn er kann sich nicht ändern, es kann also auch nicht von Gleichgewicht mit ändern die Rede sein. Sehr kleine suspendierte lösliche Partikelchen (Tropfchen oder Kriställchen)

1) Über Erhöhung der Stabilität von Kolloiden durch Vermehrung der inneren Reibung s J Stark, Ann d Phys 68, 119, 1899, C A Lobry de Bruyn, Ber d d chem Ges 35, 3079, 1902, P P. von Weimarn, Koll Zeitschr 4, 27, 1909, doch zeigt sich keine einfache Beziehung (The Svedberg, Koll Zeitschr 1, 161, 1906)

2) Bei sehr großen Konzentrationen sollen nach C A Lobry de Bruyn und L H Wolff (Rec trav chum des Pays Bas 23, 155, 1904), sowie A Coehn, Zeitschr f Elektrochem 1909, 652, auch kristalloide Zuckerlösungen das Tyndallphänomen zeigen

3) Vgl A Coehn u N Raydt, Ann d Phys 30, 777, 1909

könnten nach der gewöhnlichen Annahme<sup>1)</sup>, daß ihre Lösungstension (Dampftension) diejenige größer übertreffe, überhaupt nicht in stabilem Gleichgewicht sein, sie mußten sich in immer größere umbilden. Indes beruht meinen Ergebnissen zufolge jene Annahme auf Irrtum<sup>2)</sup>.

Nicht die Lösungs- bzw. Dampftension, sondern die Lösungs- bzw. Verdampfungswärme ist von der Krümmung der Oberfläche oder richtiger von der Pressung, unter welcher das Körperchen steht, abhängig. Bei konstanter Temperatur sind beliebig kleine und große Körperchen im Gleichgewicht. Das zuweilen beobachtete Aufzehren kleiner Kristalle durch große beruht auf Temperaturschwankungen, denn wenn bei solchen die kleinen Kristalle sich aufgelöst haben, können sie nicht mehr von selbst entstehen, es wachsen somit nur die großen. Wenn zuweilen kleine Kriställchen nicht imstande sind, die Übersättigung ihrer Lösung aufzuheben, so beruht dies auf einer Adsorptionswirkung des Körpers, an welchem sie anliegen<sup>3)</sup>. Eine dünne an Glas haftende Molekulschicht der festen Modifikation von Paraazoxyanisol beispielsweise ist nicht imstande, die Übersättigung der isotropen Schmelze aufzuheben, letztere verwandelt sich vielmehr in die flüssigkristallinsche Modifikation. Die Adsorptionskraft des Glases hindert auch die Umwandlung von Ammoniumnitrat in sehr dünner Schicht<sup>4)</sup>.

Wohl können sich die kleinen Kriställchen zu unregelmäßigen Aggregaten oder zu schwammigen Gebilden, Gallerten, zusammenflocken. Nach Nageli, welcher diese Kriställchen bei organisierten Körpern Mizellen nannte, sind dieselben zu Ketten oder Netzen vereinigt. In den Lucken oder Mizellannterstitien ist Wasser eingeschlossen.

1) Vg. W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie II (2) S. 363.

2) O. Lehmann, Phys. Zetschr. 7, 392, 1906.

3) Siehe W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie II (3), S. 264, 1690.

4) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 18, 802, 1905 u. Flüssige Kristalle S. 84, § 21, 1904.

Homogene amorphe Körper sind somit Gemische verschiedenartiger Moleküle, heterogene amorphe Körper (Gallerten) sind schwammige Aggregate kleiner Partikelchen. In jedem Fall ist also das mechanische Verhalten einer amorphen Substanz komplizierter als das eines Kristalls, falls dieser nicht etwa ein Mischkristall ist oder sich z. B. durch Einwirkung von Wärme in einen solchen verwandelt hat.

Die meisten Untersuchungen über Elastizität und Plastizität sind bisher bei solchen amorphen Stoffen ausgeführt worden. Ist  $l$  die Länge,  $q$  der Querschnitt,  $a$  die Dehnung,  $K$  die Kraft und  $F$  der Schub-Elastizitätsmodul, so ist unterhalb

der Elastizitätsgrenze  $K = F \frac{q}{l} \alpha$ . Nach Maxwell ist

für unvollkommen elastische Körper, also für feste Körper oberhalb der Elastizitätsgrenze und für alle Flüssigkeiten

$K = F e^{-\frac{t}{T}} \cdot \frac{q}{l} \cdot \alpha$ , wenn  $t$  die Zeit nach Erzeugung der

als konstant angenommenen Dehnung  $\alpha$  bedeutet und  $T$  eine Konstante, die als „Relaxationszeit“ bezeichnet wird<sup>1)</sup>. Die „innere Reibung“ bei konstant wirkender Kraft  $K$ , wobei  $a$  mit der Zeit immer mehr zunimmt, bestimmt sich nach der

Gleichung  $K = \eta \frac{q}{l} \frac{a}{t}$ , worin  $\eta$  der „Reibungskoeffizient“

ist. Nach Maxwell wäre  $\eta = F T^2$ )

1) Man kann sich vorstellen, daß beim Gleiten der Schichten aneinander gewissermaßen unsichtbare Fäden, welche die Moleküle verbinden, abreißen, wodurch als Äquivalent der verlorenen Spannungsenergie Wärmebewegung (Reibungswärme) auftritt.

2) In Fig. 82 ist schematisch dieses Verhalten durch Kurven, welche für verschiedene (dabei angeschriebene) Zeiten die Beziehung zwischen Schub  $a$  und Zug  $K$  geben, dargestellt. Wird z. B. die Zugkraft konstant bei  $a$  gehalten, so sind die den Zeiten  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  entsprechenden Verschiebungen die Abstände der Schnittpunkte mit den aufeinanderfolgenden Kurven bis  $b$ . Wurde umgekehrt bei konstanter, durch den Punkt  $d$  gegebener Verschiebung im ersten Momente die Zugkraft  $d$  c sein, so sinkt dieselbe nach üblicher Annahme sofort auf den der Elastizitätsgrenze entsprechenden Wert,  $d$  h bis zu

Diese Gleichungen stimmen wenig mit der Erfahrung, was seinen Grund darin haben dürfte, daß sich für die ge-

der stark ausgezogenen, der Zeit  $\infty$  entsprechenden Linie und verharrt auf diesem. Nach der Vorstellung, daß sich die Moleküle bewegen und zwar mit sehr verschiedenen, auch sehr großen Geschwindigkeiten, deren Stoßwirkung geeignet ist, die Elastizitätsgrenze zu überschreiten,

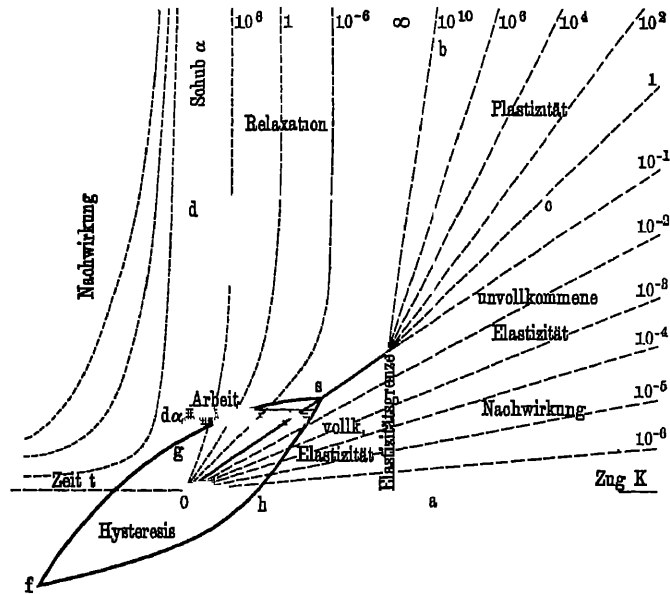


Fig 82.

ist dies nicht gut möglich, weshalb Maxwell annimmt, in jedem Fall sinke die Spannung schließlich auf Null etwa so, wie die Schnittpunkte mit den punktierten Kurven links für die Zeiten  $10^{-6}$ ,  $1$ ,  $10^6$  andeuten

Auch im Gebiet der vollkommenen Elastizität, das heißt, solange  $K$  unterhalb der Elastizitätsgrenze bleibt, ist  $\alpha$  von der Zeit abhängig, die endgültige Verschiebung erfolgt nicht sofort, sondern nach und nach, erst rasch, dann langsamer. Umgekehrt wird bei plötzlichem Nachlassen der Kraft die Dehnung nicht sofort vollkommen rückgängig, wie durch das links angeschlossene Schema dargestellt ist. Diese „elastische Nachwirkung“ erfolgt nach dem Gesetze  $\alpha = C \cdot e^{-a} \cdot t^m$ , worin  $C$ ,  $a$  und  $m$  Konstanten sind. Infolge der Nachwirkung bewegt sich der den Zu-

wohnlich benutzten amorphen oder gallertartigen Körper ihrer molekularen Beschaffenheit nach überhaupt kein einfaches Gesetz erwarten läßt. Die amorphen Körper sind wie gezeigt (S. 120) aufzufassen als Gemische mehrerer Molekulararten, die gallertartigen sind schwammartige Gemenge zweier oder mehrerer verschiedener Stoffe, wie z. B. Bechholds „Ultrafiltration“ (Filtration von colloidalen Lösungen durch Gallerten) beweist. Einfache Gesetzmäßigkeiten können wohl nur auftreten bei Stoffen, die nur aus einer Art von Molekülen bestehen. Solche sind die Kristalle, abgesehen von Mischkristallen.

Bei genügend großer Kraft (beim Überschreiten der Elastizitätsgrenze) kann bei amorphen Stoffen Fließen eintreten, doch erfolgt bei „sproden“ Körpern schon vor Erreichung der Elastizitätsgrenze Bruch<sup>1)</sup>

stand darstellende Punkt, welcher beim Spannen zunächst auf der sog. jungfräulichen Kurve  $o s$  gewandert war, beim allmählichen Entspannen auf der nach oben gebogenen Kurve und bei völligem Wechsel der Kraftrichtung über  $g$  nach  $f$  und bei nochmaligem Wechsel von  $f$  über  $h$  nach  $s$  zurück. Die bei einer kleinen Verschiebung  $d\alpha$  im letzteren Falle gebrauchte, durch den ganzen schraffierten Flächenstreifen über  $d\alpha$  dargestellte Arbeit ist größer als die zuerst gewonnene, durch den kreuzschraffierten Streifen gegebene. Bei einem vollständigen Zyklus wird also eine durch den Flächeninhalt der „Hysteresisschleife“  $f g s h$  gemessene Arbeitsmenge in Wärme umgesetzt, was als Wirkung innerer Reibung zu deuten ist. Dies müßte eine andere Reibung als die in Anmerkung<sup>2)</sup> auf voriger Seite erwähnte sein. Tatsächlich zeigt sie sich anscheinend nicht bei einheitlichen Stoffen, sondern nur bei Gemischen mehrerer Molekulararten. Sie äußert sich z. B. auch durch die Dämpfung der Schwingungen einer Stimmgabel, welche selbst im absoluten Vakuum eintreten würde. Vgl. auch L. Lauer u. G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 63, 141, 1908, R. Reiger Sitzb. Erlangen 40, 160, 1908 u. Reiger u. P. Lampe ibid. 167.

1) Um aus den durch Beobachtung der Verzerrung aufgezeichneter Kreise zu Ellipsen (etwa bei Kautschuk) d. h. durch Feststellung der Achsen dieser Dilatationsellipsen ermittelten Hauptspannungsrichtungen, (die auch für beliebige härtere Stoffe gelten), die Richtung des Fließens abzuleiten, kann man so verfahren. Es sei ein rechtwinkliges Parallelepiped (Fig. 83) gegeben, auf welchem der Druck

Zur näheren Untersuchung dieser Erscheinungen konstruierte ich verschiedene Apparate (welche noch nicht beschrieben sind), so 1889 eine Vorrichtung zu Torsionsversuchen an freischwebenden Guttaperchastangen, 1890 eine ebensolche für freischwebende Schellackfaden, sodann Zylindertorsionsapparate <sup>1)</sup> (auch als Vibrationsapparate eingerichtet, indem der drehbare Zylinder durch Wechselstrom in drehende Resonanzschwingungen versetzt wurde), endlich den Apparat Fig 84 (I c S 757, Fig 2261), bei welchem eine Platte von Marneleim, Schmierseife usw. auf Quecksilber schwimmend tordiert wird. Die Untersuchungen hatten namentlich den Zweck, genau festzustellen von

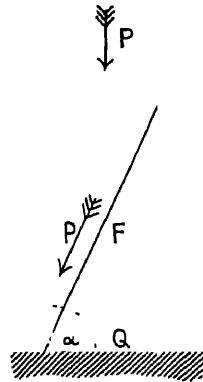


Fig 83

welchem Punkte an eine erkaltende amorphe Masse als „fest“ zu bezeichnen ist, d h vollkommene Verschiebungselastizität zeigt <sup>2)</sup>. Wegen allzugroßer elastischer Nachwirkung waren indes genaue Messungen nicht möglich.

Wie komplizierte Verhältnisse bei heterogenen Körpern vorliegen, kann man z B daraus ersehen, daß man durch energisches Verreiben flüssiger Auflösungen von Seifen

Plastet Dasselbe werde in der Schiefe a gegen die Basis durchschnitten, so daß der obere Teil mit der Kraft p über den unteren herabzugleiten sucht. Die Größe der Schnittfläche F ist, wenn Q den Querschnitt bedeutet,  $Q \cos a$ , somit der Druck pro Flächeneinheit, mit welchem das Abschieben stattfindet,  $\frac{P}{F} = \frac{P \cdot \cos a \cdot \sin a}{Q}$ . Dies wird ein Maximum für  $\sin a = \cos a$ , d h für  $a = 45^\circ$ . Die Richtungen des Fließens oder Gleitens bilden somit  $45^\circ$  mit den Hauptspannungen oder mit den Achsen der Dilatationsellipsen. Vgl P Ludwik, Elem d technolog Mechanik, Berlin 1909.

1) Siehe J Frick, phys Technik, 7 Aufl, Bd I (2), S 748, Fig 2249.

2) O. Lehmann, Ann d Phys 9, 727, 1902.

in Mineralölen schon mit 0,75% Wasser eine salbenartige Masse erhält<sup>1)</sup>, deren innere Reibung so groß ist, daß sie z. B. mit dem Spatel in muschelige Brocken usw. zerteilt werden kann. K. Beck<sup>2)</sup> fand bei Emulsion von Rizinusöl in Gummiwasser bei bestimmter Konzentration eine beträchtliche Erhöhung der inneren Reibung (bis zu 44%).

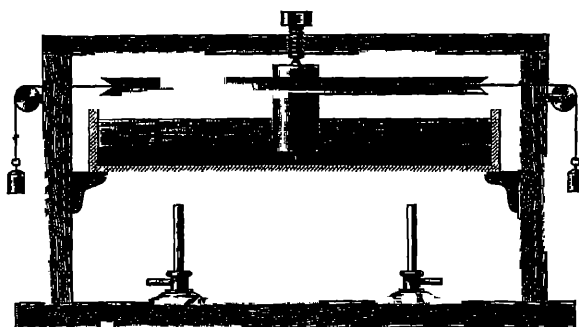


Fig. 84

Können also homogene amorphe Körper ebenso wie Kristalle feste Körper sein, so besteht doch ein wesentlicher Unterschied darin, daß Kristalle Phasen sind, ebenso wie Flüssigkeiten und Gase, daß sie wachsen und sich lösen, sowie mit andern Phasen im Gleichgewicht sein können. Wie solche können sie auch aus mehreren Komponenten bestehen, sie brauchen nicht chemisch homogen zu sein und ebensowenig physikalisch. Demgemäß konnte man definieren:

„Ein Kristall ist eine feste Phase ohne Diskontinuität, welche anisotrop ist mindestens bezüglich des Wachstums“<sup>3)</sup>

1) Nach W. Ostwald, Koll. Zeitschr. 1909 und D. Holdi, *ibid.* 3, 270, 1908.

2) K. Beck, Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 409, 1907.

3) Die Anisotropie bezüglich des Wachstums ist nicht in der Weise aufzufassen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit nach verschiedenen Richtungen konstante Verschiedenheiten zeigen würde, die man etwa durch ein „Wachstumsellipsoid“ darstellen könnte, in ähnlicher Weise

wie z. B. die Größe der Elastizitätskonstanten nach verschiedenen Richtungen aufgetragen ein „Elastizitätsellipsoid“ ergibt. Es hängt vielmehr die Wachstumsgeschwindigkeit nicht einfach von der Richtung, sondern auch von der bereits erreichten Form ab. Selbst die Darstellung des elastischen Verhaltens der Kristalle ist übrigens keineswegs durch ein „Elastizitätsellipsoid“ in vollkommener Weise möglich. Schon allseitige Kompression oder Dilatation ändert im allgemeinen die Winkel, wenn auch Ebenen. Ebenen bleiben. Zugkräfte können eine Drillung hervorbringen, bei Drillung eines Kreiszylinders können sich die Querschnitte wölben. Die Festigkeit eines quadratischen Steinsalzstäbchens ist bei gleicher Längsrichtung von der Orientierung des Querschnitts abhängig usw.



## XVIII. Es gibt wirklich plastische Kristalle.

Bereits 1873 hatte ich gelegentlich beobachtet, daß sich klare Kristalle von Gips zu Ringen biegen, gewissermaßen um den Finger wickeln lassen, ohne Beeinträchtigung ihrer Klarheit, so daß sicher auch das starkst-vergroßernde Mikroskop keine Sprünge nachzuweisen vermocht hatte, wie sie das Dogma von der Homogenität der Kristalle verlangte. Unmöglich konnte also ein solcher Kristall der herkömmlichen Ansicht zufolge bei der Biegung in ein Aggregat von Trümmern zerfallen, die nur durch Adhäsion verbunden blieben. Wenn hier Trümmer entstehen, so können sie nicht wesentlich größer sein als einzelne Moleküle<sup>1)</sup>, d. h. hier kann nur eine wirkliche Störung des Raumgitters, wahres Fließen vorliegen, es gibt also durch Verbiegen physikalisch inhomogen gewordene Kristalle. Die gleiche Beobachtung machte ich bei Ammoniumnitrat<sup>2)</sup> und verschiedenen andern weichen Kristallen, bei welchen ebenso wie bei den gekrümmten Trichtern festgestellt werden konnte, daß sie in übersättigten Lösungen mit gekrümmten Flächen weiterwachsen, sich also nicht zu einem ebenflächigen Polyeder ergänzen. Demnach gehört auch die Bildung in ebenflächiger Form nicht unbedingt zu dem Kristallbegriff.

1) Das Ultramikroskop war damals noch nicht bekannt, ebenso wenig die Tatsache, daß sich sogar erheblich größere Teilchen wie Goldteilchen in Rubinglas, Natrium in blau gefärbtem Steinsalz, Luftbläschen in eingetrockneter Kieselsäuregallerte usw. der Wahrnehmung entziehen. Indes durfte auch die ultramikroskopische Untersuchung obige Auffassung bestätigen. Wohl zeigt sich (bei flüssigen Kristallen) das Tyndallphänomen, vgl. aber S. 141, Anm. 2.

2) O. Lehmann. Zeitschr. f. Kristallogr. 1, 110, 1877.

Die Plastizität nimmt mit der Temperatur, wenn auch nicht in gleichem Maße wie bei den amorphen Körpern zu. Die Ursache ist vermutlich die gleiche (vgl. S. 98), auch hier wird, ob schon Wandern der Moleküle ausgeschlossen ist, mit steigender Temperatur Dissoziation eintreten, wenn auch nur in beschränktem Maße, ein Kristall wird in der Nähe der Umwandlungstemperatur bereits die andere Modifikation, wenn auch nur in sehr kleiner Menge, beigemischt enthalten, die Umwandlungstemperatur ist der Sättigungspunkt, die Temperatur der Sättigungskonzentration. Ähnlich wird man annehmen müssen, im Eis sei in

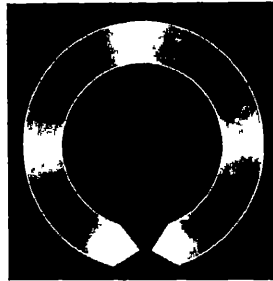


Fig. 85

der Nähe von  $0^{\circ}$  bereits etwas Wasser vorhanden, worauf auch die rasche Zunahme der Plastizität hinweist. Die Zunahme der Färbung von regulärem Jodsilber gegen den Schmelzpunkt hin dürfte auf gleiche Ursache beruhen.

L. Milch<sup>1)</sup> schreibt „Bis zu welcher überraschend hohem Grade die durch Temperaturerhöhung bewirkte Verringerung

der inneren Reibung geht, zeigen am deutlichsten Torsionsversuche in der Alkoholflamme lassen sich Steinsalzsaulehen vollständig torquieren, so daß man aus ihnen, ohne daß sich Sprünge bilden, schraubenförmig gedrehte Gebilde herstellen kann.“

Insofern bei doppeltbrechenden Kristallen die Auslöschungsrichtungen die Achsen der Trummer angeben, folgt weiter, daß, im Falle die Trummer einzelne Moleküle sind, der Verlauf der Auslöschungsrichtungen die Anordnung der Molekülachsen erkennen läßt (Fig. 85). Die Änderung der Anordnung der Moleküle bei

<sup>1)</sup> L. Milch, Neues Jahrb. f. Mineralog. 1909, Bd. I, S. 72

Deformation eines doppeltbrechenden Kristalls muß sich also durch Beobachtung zwischen gekreuzten Nikols verfolgen lassen<sup>1)</sup> Gleiches gilt für den Dichroismus gefärbter weicher Kristalle, d. h. für Beobachtung bei nur einem Nicol. Bei Torsion einer Kristallplatte wurde eine Verzerrung der Lage der Auslöschungs- und Absorptionsrichtungen eintreten müssen, welche etwa der Verzerrung des Netzes in Fig 21, S 25 entspricht, vorausgesetzt, daß die Anisotropie bezüglich des mechanischen Verhaltens sehr gering ist

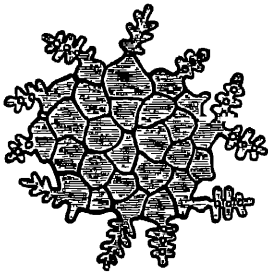


Fig 86

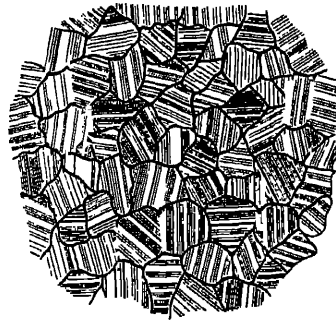


Fig 87

Die Plastizität der Kristalle verhindert geradezu, daß z. B. durch Ausschmieden auf dem Amboß allzukleine Trümmer entstehen. Man kann dies, wie Fig 86, welche ein in übersättigte Salmiaklösung eingesetztes platt geschmiedetes Salmiakstückchen darstellt, andeuten, auch durch die Art und Weise des Weiterwachsens erkennen. Bei jeder Deformation passen sich die Teilchen der Umgebung an ohne zu zerspringen. Ganz unmöglich läßt sich also auf diesem Wege ein amorpher Körper erhalten, wie man früher meinte, was auch mit aller Deutlichkeit daraus hervorgeht, daß sich die Eigenschaften

---

1) Deformation der Moleküle würde allerdings stören.

z B Schmelzpunkt, Löslichkeit, Dichte usw nicht im geringsten ändern Zu quantitativen Untersuchungen wurde sich auch Messung der Elastizitätskonstanten eignen, da nach W. Voigt<sup>1)</sup> dieselben für einen „quasusotropen“, d h. einen aus Kristallfragmenten gebildeten (kryptokristallinen) Stoff<sup>2)</sup> aus denjenigen des kristallisierten berechnen lassen Diese Berechnung kann wohl für einen ausgeschmiedeten Kristall gelten, nicht aber für die wirklich amorphe Modifikation des Stoffs

Im Gegensatz hierzu sagt W. Voigt<sup>3)</sup> „Les propriétés élastiques des corps isotropes ne peuvent être expliquées par l'hypothèse moléculaire que si l'on admet que ces corps sont composés de fragments de cristaux“

So lange die altherkömmliche Definition des Kristallbegriffs in Geltung war, konnte allerdings den dargelegten Vermutungen und Schlußfolgerungen kein Wert zugesprochen werden Die verbogenen Kristalle mußten notwendig Aggregate verschweißter Trümmer sein, obschon das Mikroskop solche nicht erkennen ließ Nachdem nun aber, wie gezeigt wurde, meine Versuche ergeben hatten, Homogenität sei kein notwendiges Attribut eines Kristalls, lag kein Grund mehr vor, jene unwahrscheinliche Annahme zu machen, ein auch nur um ein geringes über die Elastizitätsgrenze verbogener Kristall zerfalle sofort in ein Aggregat unzähliger unerkennbarer Trümmer, man konnte und mußte vielmehr die Versuche dahin deuten Es gibt wirklich plastische Kristalle!

Selbstverständlich sind die Kristalle hinsichtlich der Plastizität anisotrop, aber ebensowenig wie das elastische Verhalten läßt sich das Fließen unter starkem Druck durch eine

1) W Voigt, Wied Ann 38, 574, 1889

2) Fig 87 zeigt z B einen Dünnschliff von Marmor nach F Zirkel

3) W. Voigt, Rapport présenté au Congrès etc Paris 1900, 67

einfache Formel oder ein Plastizitätsellipsoid usw. darstellen. Die Richtung des Widerstandes fällt im allgemeinen nicht mit der Krafrichtung zusammen, ähnlich wie beim Übereinanderschieben zweier Platten mit schragen Rillen, die ineinander eingreifen. Das Verstandnis erfordert Annahmen über die Molekularkonstitution. Die künstliche Zwillingsbildung durch Druck läßt sich überhaupt nicht ohne Molekularhypothese in einfacher Weise mathematisch beschreiben.

## XIX. Gibt es auch flüssige Kristalle?

Bereits vor 400 Jahren bediente sich A l l o s t bei Schilderung eines Gebirgsbachleins in seinem „Rasenden Roland“ des Ausdrucks „flüssiger Kristall“<sup>1)</sup> Kristall bedeutet eigentlich Eis (S 5) und insofern nach der üblichen Theorie der drei Aggregatzustände eines Körpers die Substanz, d h die Natur der Moleküle des Körpers beim Schmelzen keine Änderung erfährt, sondern lediglich deren starre Raumgitteranordnung aufgehoben wird, konnte man das Schmelzwasser in der Tat mit einigem Recht „flüssiges Eis“ nennen. Indes, schon weil die Verbindung der Moleküle gelöst ist, ist das Wasser in Wahrheit nicht mehr ein Kristall.

Jene Hypothese ist aber, wie wir gesehen, gar nicht zutreffend, die Moleküle von Wasser und Eis müssen als verschieden betrachtet werden. Seit langer Zeit kennt man zudem Stoffe mit z w e i flüssigen Zuständen, deren Existenz ohne Annahme einer derartigen Verschiedenheit der Moleküle undenkbar ist.

Schon F r a n k e n h e i m <sup>2)</sup> berichtet bezüglich zweier flüssiger Modifikationen des Schwefels in einem durch Schmelzen von Schwefelblumen auf einem Objektträger erhaltenen Tropfen: „In einem breiten Tropfen, dessen Teile nicht gleich stark erwärmt worden sind, kann man diese Varietäten gleich-

1) Hr. A l f o n s L e o n in Wien hatte die Freundlichkeit, mich hierauf aufmerksam zu machen.

2) M L F r a n k e n h e i m, Journ f prakt Chem 16, 5, 1839. Neuere Beobachtungen darüber siehe F r H o f f m a n n u R R o t h e, Zeitschr. phys Chem 55, 113, 1906 und A W i g a n d, Ann. d Phys 29, 1, 1909.

zeitig wahrnehmen Ware der rote Schwefel durch eine allmähliche und stetige Veränderung des gelben Schwefels entstanden und daher nicht wesentlich von ihm verschieden, so wurde der Übergang zwischen dem gelben und dem roten Teile eines Tropfens ganz allmählich sein Aber dies ist der Fall nicht, beide sind vielmehr, wie bei dem Quecksilberjodid, der rote und gelbe Teil eines Kristalls, durch eine Linie scharf getrennt, die sich unter dem Mikroskope lange Zeit erhält und selbst nach der Abkühlung noch sichtbar ist “ Wenn der weniger stark erhitzte überkühlte Schwefel erstarrt, greift die Kristallisation nicht immer in das andere Gebiet über. Durch Beobachtung der Abkühlungskurve kann man das Freiwerden von Wärme beim Übergang des zahflussigen in den leichtflüssigen Schwefel zwischen 250 und 260° konstatieren Wenn nun auch aus diesen Beobachtungen zweifellos hervorgeht, daß es sich um zwei flüssige Schwefelmodifikationen handelt, so scheinen doch die Verschiedenheiten zu groß, um jene als enantiotrope Modifikationen bezeichnen zu können, zumal da durch rasche Abkühlung des zahflussigen Schwefels ein amorpher Schwefel erhalten wird, welcher sich durch Unlöslichkeit von dem gewöhnlichen kristallinischen auszeichnet, woraus wohl zu schließen ist, daß es sich um einen Fall von Allotropie (chemischer Isomerie bei Elementen) handelt

Ein anderer, eher hierher gehöriger Fall, schien von Rodwell entdeckt zu sein, welcher in Fortsetzung der oben (S 40) erwähnten Versuche von H Fizeau, zunächst eine von W Wernicke<sup>1)</sup> gemachte Beobachtung aufzuklären suchte

W Wernicke schreibt über seine Wahrnehmungen „Bringt man eine dünne Schicht zwischen Glasplatten geschmolzenen Jodsilbers auf das Tischchen des Mikroskops und beobachtet im durchgehenden Lichte, so geht die blutrote Farbe allmählich in Dunkelgelb über, welches bis zur Übergangstemperatur rein Gelb wird Dann tritt plötzlich eine Er-

1) W Wernicke, Pogg Ann 142, 567, 1871

scheinung ein, wie wenn eine gelbe zwischen zwei durchsichtigen Flächen befindliche kapillare Flüssigkeitsschicht dadurch verschwindet, daß man die Flächen voneinander entfernt, oder wie wenn eine kapillare Flüssigkeitsschicht sehr schnell verdunstet. Man erkennt deutlich, wie einzelne Stellen des Jodsilbers im Gesichtsfelde den ersten, andere bereits den zweiten Zustand haben, beide sind durch scharfe Umrisse voneinander getrennt, die Zeitdauer dieses Bildes habe ich bei verschiedenen dicken Glasplatten auf  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{3}$  Sekunde taxiert. Aus diesen unter allen Umständen sich darbietenden Erscheinungen darf man schließen, daß derjenige feste Aggregatzustand, welchen das Jodsilber bei höherer Temperatur zeigt, darin besteht, daß ein Teil des Jods durch die Wärme von der Verbindung mit dem Silber sich trennt und von der restierenden Substanz in derselben Weise festgehalten wird, wie ausgegluhte Holzkohle und ähnliche poröse Körper Dämpfe in ihrem Innern absorbieren. Das freie Jod müssen wir als im flüssigen Zustande absorbiert annehmen, weil das Spektrum kein Blau und Violett enthält und mit dem Absorptionsspektrum des festen und flüssigen Jods die größte Ähnlichkeit hat. . . Der Übergangspunkt wurde auf folgende Weise ermittelt. „In einem Becherglase wurde konzentrierte Schwefelsäure im Sandbade bis  $150^{\circ}$  oder mehr erwärmt und das zwischen Glasplatten geschmolzene und bis zur goldgelben Farbe erkaltete Jodsilber an einem Platindraht neben der Thermometerkugel in der Flüssigkeit aufgehängt. Als die Temperatur auf  $138,6^{\circ}$  gesunken war, begannen einzelne Stellen des gelben Jodsilbers plötzlich weiß zu werden, von diesen Stellen breitete sich die weiße Färbung, immer mit der gelben scharfe Grenzen bildend, weiter aus und war beendet, als das Thermometer  $137,5^{\circ}$  angab.“ Die Temperatur der Rückumwandlung wurde von Wernicke nicht bestimmt, die Existenz einer „Umwandlungstemperatur“ (vgl. S. 78) also nicht festgestellt.

Die Beobachtungen blieben zunächst unbekannt, denn in dem sehr ausführlichen Handbuch der anorganischen Chemie



von L Gmelin-K Kraut (6 Aufl, Bd III 1875, S 930) wird nur berichtet „Schmilzt bei schwachem Rotgluhen zu einer je nach der Temperatur gelben, roten oder dunkelrotbraunen Flüssigkeit“

Rodwell<sup>1)</sup> schrieb über seine Beobachtung der Umwandlung „At the moment of the change from the amorphous, transparent, plastic variety to the opaque, brittle, crystalline variety, considerable expansion takes place, often accompanied by a loud cracking, and large fissures appear in the mass. Many attempts were made to determine the precise temperature at which the change from the amorphous to the crystalline condition takes place; but the results were somewhat discordant, depending apparently on the mass of the iodide, and perhaps on the number of times it had been previously fused“

In sehr sorgfältiger Weise stellte Rodwell die Volumenänderungen fest mit folgendem Ergebnis<sup>2)</sup>

Volume at 750° C (liquid)	= 1,052 946	} Contraction
450 (liquid)	1,044 990	
450 (solid)	1,008 659	} expansion
142 (maximum density)	1,000 000	
145,5 (after sudden	1,015 750	} Expansion
+70 expansion)	1,017 009	
—10	1,017 342	} contraction
—60 (? minimum density)	1,017 394	

Die Fig 88 stellt diese Tabelle graphisch dar

Gießt man das geschmolzene Jodsilber in eine Rohre und drückt es nach dem Erstarren zur amorphen Modifikation alsbald heraus, so bildet es eine pechartig weiche glasklare Stange, welche sich von selbst biegt, sobald die Umwandlung in die kristallinische Modifikation eintritt<sup>3)</sup>.

„In the case of a bar 15 centimetres long by 6 millimetres diameter, the curvature was such as would be produced

1) G F Rodwell, Chem News 30, 289, 1874

2) Rodwell, Proc Roy Soc Lond 25, 287, 1876/77

3) Rodwell, Chem News 30, 290, 1874.

with a radius of 48 centimetres, and was always the same with bars of the same length and diameter " Ursache ist die beträchtliche Ausdehnung bei der Umwandlung Diese kann auch in folgender Weise demonstriert werden „Let 20 or 30 grammes of fused iodide be cast into a thick cylindrical tube of porcelain a centimetre diameter, in the course of a minute or two the mass has cooled down to the temperature at which it changes from the amorphous to the crystalline condition, it then expands, cracks the tube with a loud noise, and sometimes jerks portions of the tube to a distance of several feet "

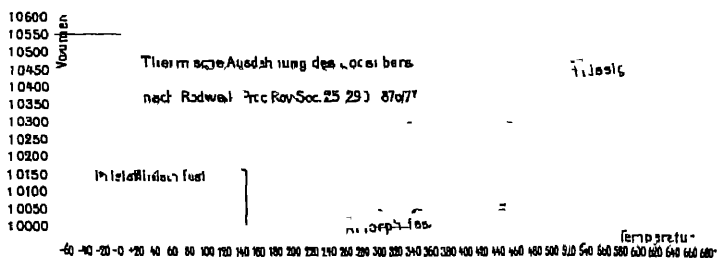


Fig 88

Zur Auffindung einer bestimmten Umwandlungstemperatur gelangte Rodwell, wie schon bemerkt, nicht, entsprechend der damals herrschenden Mitscherlich'schen Ansicht von der Existenz von Grenztemperaturen nahm er vielmehr an, daß Erhitzung über  $156,5^{\circ}$  nötig ist, um die amorphe Modifikation zu erhalten und Abkühlung unter  $142^{\circ}$  um den Übergang in die kristalline Modifikation zu veranlassen <sup>1)</sup>

Später gibt Rodwell folgende Tabelle der Volumina <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> K Mönkemeyer (Dissertation Göttingen 1906, S 28) findet den Schmelzpunkt des Jodsilbers zu  $552^{\circ}$ , die Umwandlungstemperatur zu  $146,7^{\circ}$

<sup>2)</sup> Rodwell, Phil Trans Lond 173, 1137, 1882

Volume at 0° C	=	1,000 000	
124	0,998 765	Phase of contraction on heating	Expansion on cooling
133	998 608		
142	994 450		
148	997 469		
151,3	983 609	Phase of expansion on heating.	Contraction on cooling
153	981 560		
156,5	980 510		
163	980 510		
200	982 377	Phase of expansion on heating.	Contraction on cooling
300	989 298		
400	996 219		
500	1,003 140		
527 (solid)	1,005 008	Contraction on cooling	
527 (liquid)	1,040 908		

Die amorphe glasig durchsichtige Modifikation rechnete Rodwell trotz ihrer Plastizität zu den festen Körpern, mir schien dagegen, als ich von seinen Resultaten las, umgekehrt ganz selbstverständlich, daß sie zu den Flüssigkeiten gehöre. Ich hatte bereits eine große Zahl von Umwandlungsvorgängen studiert, und wußte, daß niemals ein Kristall (ohne geschmolzen zu werden) in einen festen amorphen Körper übergehen kann<sup>1)</sup>, somit konnte es sich nur um eine Art Schmelzung, d. h. Übergang in eine zahe Flüssigkeit handeln, welche sich bei noch höherer Temperatur in die gewöhnliche leichtflüssige Schmelze umwandelt. Zuerst habe ich deshalb die Erscheinungen beschrieben unter der Überschrift „Umwandlung flüssiger Modifikationen in flüssige“ Dort<sup>2)</sup> heißt es „Die Moleküle der neu entstehenden Modifikation werden sich mit denen der

1) Er besteht ja aus gleichartigen Molekülen, ein amorpher Körper dagegen aus ungleichartigen (S 119) vgl. dagegen Brauns, Chemische Mineralogie, Leipzig 1896, S 103

2) O Lehmann, Zeitschr f Kristallogr 1, 120, 1877

ursprünglichen mischen, derart, daß ihr Mengenverhältnis, wie bei allen Fällen von Dissoziation, wesentlich durch die Temperatur bestimmt ist, nämlich so, daß mit steigender resp sinkender Temperatur die Menge der neu entstehenden Modifikation auf Kosten der andern immer mehr und mehr zunimmt, bis schließlich die letztere vollständig verschwunden ist. Der Übergang wird also ein ganz allmählicher sein und sich bei gefärbten Medien kundgeben durch allmähliche Änderung der Farbe. Hierdurch läßt sich derselbe leicht verfolgen bei Jodsilber. Nach den Beobachtungen von Rodwell besitzt die Verbindung eine zahlflussige und eine leichtflussige Modifikation. Die erstere hat eine hellgelbrote Farbe, die leichtflussige eine dunkelbraunrote. Betrachtet man eine dünne Schicht der ersteren bei allmählicher Erwärmung unter dem Mikroskop, so färbt sie sich immer dunkler, erst langsam, dann in der Nähe einer bestimmten Temperatur (450°) sehr rasch, bis die Farbe der leichtflussigen erreicht ist, so daß es, wäre nicht die Trennungsfäche der beiden Modifikationen eine durchaus unbestimmte und verwaschene, fast den Anschein hat, es sei die rote Modifikation eine feste kristallmische, welche nun an einzelnen Stellen zu schmelzen beginnt“. Fortgesetzte Beobachtung ergab aber bald, daß die Grenzfläche der beiden Modifikationen keineswegs verwaschen, sondern vollkommen scharf ist, die zahlflussige Modifikation also nicht amorph sein kann, ja es gelang auch ohne weiteres, die Form der einzelnen Kristallindividuen festzustellen. Die betr. Stelle der Berichtigung<sup>1)</sup> lautet „Es möge hier gelegentlich die Berichtigung eines in meiner Arbeit stehenden Irrtums eine Stelle finden. Die dort für sehr zahlflussig gehaltene Modifikation des Jodsilbers ist nämlich regulär kristallinisch (Hauptform Oktaeder) und isomorph mit Chlorsilber. Wie mir scheint, ist die Ursache jener irigen Beobachtung darin zu suchen, daß sich auf dem

1) O. Lehmann, a a O S. 492, Anmerkung.

durch umgeleitetes Wasser kalt gehaltenen Objektive des Mikroskops der von der Flamme aufsteigende Wasserdampf kondensierte und die Trennungsfläche der flüssigen und festen Modifikation verschwommen erscheinen ließ“ Entsprechend der damals noch nie bezweifelte Auffassung, ein Kristall müsse notwendig ein fester Körper sein, betrachtete ich von nun an die regular kristallisierte Modifikation als fest

Durch Zusatz von Chlorsilber oder Jodsilber als Lösungsmittel gelang es, die einzelnen Kristallindividuen zu isolieren<sup>1)</sup>, zum Rollen zu bringen und ihre Form von allen Seiten zu be-

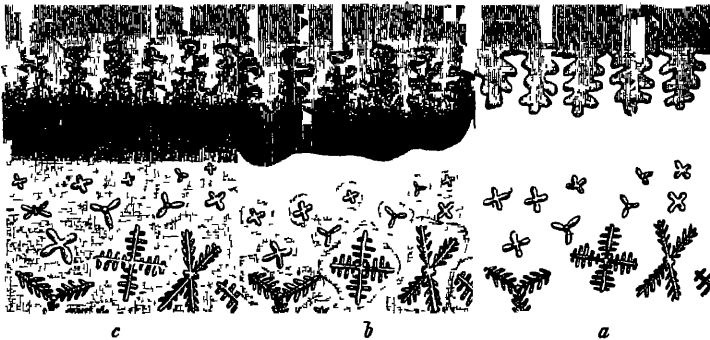


Fig 89

trachten Die Fig 89 stellt ein Präparat dar, welches auf der einen Seite aus Jodsilber, auf der andern aus Chlorsilber besteht Man sieht die dunkelschraffierten regulären Jodsilberkristalle ähnlich Salmiakskeletten in die Mischzone hineinwachsen Eigentlich sollten sie, weil isomorph zu Chlorsilber allmählich in Mischkristalle mit diesem übergehen Ich hatte indes bereits in einer Anzahl anderer Fälle beobachtet, daß, entgegen der Theorie des Isomorphismus isomorphen Kristallen die Fähigkeit Mischkristalle zu bilden, fehlen kann, so daß der Fall geklärt erschien<sup>2)</sup>

1) O L e h m a n n, Wied Ann 24, Taf I, Fig 27, 1885 u a a O 38, 400, Anmerk 2, 1889

2) Nach neueren Beobachtungen von K M o n k e m e y e r, Dissertation, Göttingen 1906 Über die Bildung von Mischkristallen usw  
Lehmann, Flüssige Kristalle

Mit den frei in der farblosen Lösung schwebenden gelben Kristallen konnte man manipulieren wie mit andern festen Kristallen, vor allem konnte man ihr Wachstum und ihre Form konstatieren. Bei Wiederholung der Versuche empfiehlt sich die Anwendung eines Objekttragers aus Quarzglas Mallard und Le Chatelier<sup>1)</sup> schreiben bezüglich der Beobachtungen von Wernicke „Nous avons pensé que ce curieux phénomène devait être accompagné d'un changement dans la forme cristalline et qu'il devait correspondre au passage de la forme hexagonale à la forme cubique que, d'après M O L e h m a n n , prend l'iodure d'argent au moment de la solidification En observant sous le microscope polarisant, nous avons en effet constaté que l'iodure d'argent, hexagonal et très énergiquement biréfringent à la température ordinaire, est cubique et uniréfringent pour toutes les températures supérieures à une température déterminée. Le changement d'état cristallin se fait subitement et toujours à la même température, quel que soit le sens du changement Nous avons trouvé la température du changement d'état égale à 146°"

Die Umwandlungswärme bestimmten diese Autoren zu 6,55 Kalorien pro Gramm

Wie oben bemerkt, hatten meine Untersuchungen eine vollkommene Analogie zwischen Umwandlungstemperatur und Schmelzpunkt ergeben Demnach war zu erwarten, daß sich auch die Umwandlungstemperatur mit dem Drucke entsprechend dem Clapeyron-Thomson'schen Satze ändere, d. h. daß sie mit steigendem Druck sich erniedrigte, falls mit sinkender Temperatur Umwandlung unter Ausdehnung erfolgt, wie bei Eis und Jodsilber Auch diese Folgerung fanden Mallard und Le Chatelier besta-

S. 34 sind die Kristalle tatsächlich Mischkristalle, doch ist die Mischbarkeit nur eine beschränkte Das Jodsilber kann im Maximum nur 13% Chlorsilber aufnehmen, letzteres nimmt wirklich (trotz der Isomorphie) kein Jodsilber auf.

1) Mallard et Le Chatelier, Compt rend 97, 102, 1883

tigt, nachdem zuvor van t'Hoff und Reicher den Einfluß des Druckes bei Schwefel konstatiert hatten Sie fanden<sup>1)</sup>, daß die hexagonale Modifikation durch einen Druck von ca 2475 kg pro qcm schon bei gewöhnlicher Temperatur (20°) in die isotrope Modifikation umgewandelt werden kann. Dadurch erklärt sich auch die Beobachtung von Rodwell, daß durch die Ausdehnung bei der Umwandlung wohl ein Glas- oder Porzellanrohr zersprengt werden kann, nicht aber ein dickwandiges Metallrohr, welches einen Druck von 3000 kg pro qcm auszuhalten vermag.

Wie man sieht, ist das reguläre Jodsilber ein chemisch, physikalisch und kristallographisch durchaus wohldefinierter Körper. Auch die Frage, ob es fest oder flüssig ist, schien entschieden, da damals noch niemand an die Möglichkeit der Existenz flüssiger Kristalle dachte.

Nachdem ich zuerst die Substanz wegen augenscheinlichen Mangels einer Elastizitätsgrenze für (zah-)flüssig erklärt und sodann gefunden hatte, sie sei kristallinisch, hatte man allerdings behaupten können, es gebe auch „flüssige Kristalle“. In diesem Sinne und weil tatsächlich bis heute noch keine Elastizitätsgrenze nachgewiesen wurde, der Zustand der Kristalle also tatsächlich als flüssig zu bezeichnen ist, kann man das Jahr 1876 als dasjenige betrachten, in welchem der Begriff der flüssigen Kristalle entstanden ist. Selbst bei pechartigen Körpern ist aber schwer zu entscheiden, wann sie als flüssig und wann als fest zu bezeichnen sind, ich hatte deshalb zunächst keinen Anlaß, mich mit dieser Frage näher zu beschäftigen.

Die Sachlage änderte sich erst, als W. Kohlrausch<sup>2)</sup> die merkwürdige Beobachtung machte, das sog. „amorphe“ Jodsilber leite den elektrischen Strom fast ebensogut wie flüssiges, während Kristalle, falls sie nicht-metallischer Natur

1) Mallard et Le Chatelier, Compt rend 99, 157.  
1884

2) W. Kohlrausch, Wied Ann 17, 642, 1882

sind, den Strom nicht oder nur in sehr geringem Maße zu leiten vermögen. Mikroskopische Versuche, die ich hierüber selbst ausfuhrte<sup>1)</sup>, ergaben eine auffällige Plastizität der Kristalle, welche mit folgenden Worten beschrieben wird, nachdem gesagt wurde, daß an der Kathode Silberdendriten entstehen: „Außerdem zeigt sich, wenigstens zu Anfang, eine deutliche Verschiebung der Masse. Das, obschon kristallisierte, nach Art von Wachs kristallen<sup>2)</sup> zähe und leicht deformierbare Jodsilber wird vorgeschoben, es zieht sich aber alsbald in seine frühere Lage zurück, sobald man den Strom umkehrt und dadurch die Silberdendriten zum Verschwinden bringt“.

Hochst merkwürdig war sodann eine weitere Beobachtung, die ich an frei in eine Lösung hineinragenden Kristallen machte. Sie ließ den Schluß zu, unter bestimmten Umständen konnten sich Kristalle bilden, die noch weit weicher sind als Pech oder Wachs, ja geradezu fließen wie Öl.

Zuerst fand ich solche leichte Beweglichkeit bei einer zahlreichen mit farbloser Lösung erfüllten Hohlraum (Blaschen) enthaltenden Jodsilbermasse. Die Tropfchen verschoben sich beim Stromdurchgang und gleichzeitig wurde eine Deformation der Jodsilbermasse beobachtet, obschon dabei nur minimale mechanische Kräfte auftreten konnten. Es heißt dort<sup>3)</sup>: „Kehrt man die Stromrichtung um, so geschieht dies in gleicher Weise bei den wandernden Teilchen, und bei vielfacher Wiederholung wird durch das Hin- und Herschieben der Blaschen die Masse derart durchfucht, daß die einzelnen Kristalle völlig ihre Form und Struktur verlieren, und sich das Ganze in ein sehniges Aggregat verwandelt. Die Sehnen haben dabei die Richtung der Stromlinien und erscheinen um jede Luftblase abgelenkt (Fig. 65).“ . . . „Auffallend

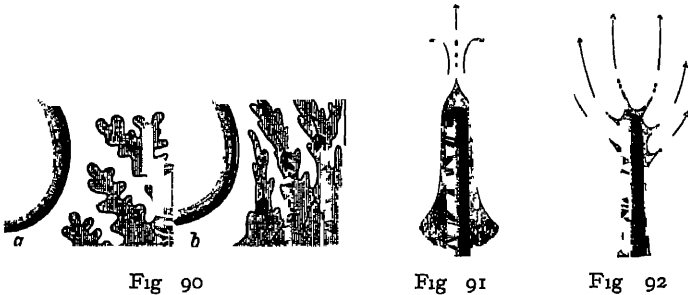
1) O. Lehmann, Wied. Ann. **24**, 23, 1885.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. **1**, 480, 1877.

3) O. Lehmann, Wied. Ann. **24**, 26, 1885.



ist, daß die sich am positiven Pol bildenden Jodsilberkristalle einer beträchtlichen Deformation unterliegen Fig 90a zeigt z B eine in Bildung begriffene Gruppe von Jodsilberkristallen, Fig 90b<sup>1)</sup> dieselben Kristalle etwas später, nachdem sie deformiert wurden. Durch dieses Strecken und Auseinanderzerren der einzelnen Kristalle ist auch die Bildung des sehnigen Gefuges bedingt, dessen bereits oben Erwähnung getan wurde“. Als Hauptresultat aller dieser Beobachtungen glaubte ich aussprechen zu dürfen „Regular kristallisiertes Jodsilber vermag den Strom zu leiten es kann auch selbst als Elektrode



dienen und sich elektrolytisch ausscheiden, erleidet aber dabei eine Streckung in der Richtung der Stromlinien“

Als Ursache dieser Streckung betrachtete ich die schon von Faraday untersuchten elektrostatischen Kräfte, da ich um jene Zeit mit Versuchen über das Auseinanderzerren flüssiger Schichten an Elektroden (flüssiger Schwefel usw) durch solche Kräfte (Fig 91 und 92<sup>2)</sup> beschäftigt war. Bei

1) Die Figuren sind hier kopiert. Links befindet sich eine Luftblase, welche wie man sieht, ihre Form nicht geändert hat.

2) Aus O. Lehmann, Molekularphysik, Bd I, S. 826. Der Band ist 1888 erschienen, das Manuskript aber bereits 1885 geschrieben. In Molekularphysik I, 848, 1888 steht: „Zuweilen beobachtet man nun deutlich an den fortwachsenden Jodsilberdendriten eine Streckung in der Richtung der Stromlinien, die nicht in mechanischen Wir-

der Geringfügigkeit jener Kräfte und in Anbetracht der Tatsache, daß die Kristalle bei der Streckung sich um Luftblasen herum zogen ohne deren Form zu beeinträchtigen, mußte ich notwendig annehmen, die fraglichen Kristalle seien ölartig-flüssig. Ein Grund dafür, weshalb sie nicht pech- oder wachsartige Konsistenz hatten, wie normale Jodsilberkristalle, ließ sich ebenfalls finden, da ich zwei Jahre zuvor, wie schon bemerkt, die Entdeckung gemacht hatte, daß — entgegen der damals herrschenden Theorie — Kristalle auch nicht isomorphe Stoffe aufnehmen können, daß sie wie Flüssigkeiten, auch chemisch unähnliche Stoffe aufzulösen vermögen<sup>1)</sup> Es war somit denkbar, die Kristalle seien nicht reine Kristalle, sondern Mischkristalle, etwa mit einem Bestandteil des glasernen Objekttragers, umsomehr, als dieser bis zum Erweichen erhitzt werden mußte. Solche Mischkristalle bei Jodsilber anzunehmen, lag mir darum sehr nahe, weil ich um jene Zeit eine ganze Reihe von Beobachtungen über Mischkristalle des Jodsilbers ausgeführt hatte, über welche in der gleichen Arbeit berichtet ist<sup>2)</sup> Dies weitläufig auszuführen, erschien unnötig, denn die nächste Aufgabe war, das mechanische Verhalten der scheinbar wie Öl fließenden Jodsilberkristalle nach allen Richtungen hin aufzuklären, gleichgültig welches ihre Zusammensetzung ist, eine Arbeit, die nicht nur an sich schwierig war, sondern durch äußere Umstände (gleichzeitige Herausgabe meiner Molekularphysik und von Fricks Physik Technik und wiederholten Wechsel der Stellung und Lehrtätigkeit (Aachen, Dresden (Elektrotechnik), Karlsruhe) wesentlich behindert wurde. Schließlich (1889) erwies sich die Vorsicht sehr be-

kungen, wie etwa durch Volumänderungen bedingte Verschiebung des Deckglases u dergl. ihren Grund zu haben scheint, sondern eher eine direkte Folge elektrischer Kräfte sein dürfte. Die Sache bedarf noch näherer Untersuchung.“

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. **8**, 438—449, 1883 und **10**, 326—336, 1885.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. **24**, 7—10, 1885.

grundet, denn es stellte sich heraus, daß das ölarartige Fließen von Jodsilberkristallen lediglich durch Ionenwanderung vorgetauscht wird<sup>1)</sup> Die betr. Stelle lautet. „Bei sorgfältiger Untersuchung kann man sich indes leicht überzeugen, daß bei diesen Bewegungen und Formänderungen der Jodsilberkristalle nicht die mindeste mechanische Kraft mitwirkt, da selbst eine Luftblase, welche hindernd in den Weg tritt, nicht fortgeschoben oder gedrückt, sondern von den Kristallen umflossen wird, aber ohne die geringste Bewegung der umgebenden Flüssigkeit.“

Ölartig fließende Individuen der Mischkristalle von Jodsilber gibt es somit nicht, die Vorstellung, solche könnten existieren, war aber einmal geweckt und veranlaßte mich (seit 1889) eine Menge (nicht veröffentlichter) Versuche über die Grenzen des festen und flüssigen Aggregatzustandes auszuführen, von welchen freilich nur gelegentlich eine kurze Andeutung gegeben wurde<sup>2)</sup>, da sie bis heute noch nicht abgeschlossen sind. Dieselben bezweckten eine präzise Bestimmung der Elastizitätsgrenze, da Flüssigkeiten zu definieren sind als Stoffe mit der Elastizitätsgrenze Null. Ein Hauptcharakteristikum eines Kristalls ist seine polyedrische Form, welche dauernd Bestand hat, trotz der Wirkung der Oberflächenspannung; also, schloß ich, besitzt der Kristall ein gewisses Maß von Steifigkeit, er muß notwendig ein fester Körper sein, selbst wenn er so leicht fließen konnte wie Öl. Zwei Öltropfen in Berührung gebracht fließen zu einem Individuum zusammen, zwei Jodsilberkristalle nicht. Offenbar hindert sie ihre Steifigkeit daran. Auch hieraus schien ihre feste Natur zu folgen. Ganz indifferent sind sie allerdings nicht, denn schon Rodwell<sup>3)</sup> beobachtete ein Zusammenbacken der zu Pulver zerriebenen gewöhnlichen Jod-

1) O. Lehmann, Wied. Ann. **38**, 398, 1889. Vgl. dagegen J. Königsberger, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **4**, 192, 1908, welcher als ungewiß betrachtet, ob die Leitung elektrolytisch sei.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **9**, 727, 1903.

3) Rodwell, Chem. News **30**, 289, 1874.

silberkristalle beim Erwärmen bis zu bestimmter Temperatur Er schreibt, indem er darauf hinweist, daß sie mit steigende Temperatur immer dunkler wird und bei  $412^{\circ}$  possesses a very dark brick-red colour „At this temperature the powder becomes coherent, but does not commence to fuse At a somewhat higher temperature, probably about  $450^{\circ}$ , the iodide fuses to a dark-red liquid “

Hatte ich mich dem allgemeinen Gebrauche angeschlossen ein Körper sei als flüssig zu bezeichnen, wenn er unter dem Einfluß seines eigenen Gewichtes fließt<sup>1)</sup>, so hatte ich notwendig die neu entdeckten Kristalle mindestens von  $412^{\circ}$  als „flüssige“ bezeichnen müssen

Selbst bis in die neueste Zeit herrschte hierüber Unklarheit, und erst 1906 erkannte ich<sup>2)</sup> mit Sicherheit, die polyedrische Form von Kristallen sei kein Beweis für das Vorhandensein einer Elastizitätsgrenze, die regulären Kristalle des Jodsilbers mußten somit, da auch auf mechanischem Wege eine Elastizitätsgrenze nicht nachgewiesen werden konnte, notwendig als *zähflüssige Kristalle* bezeichnet werden Man hat in ihnen das erste Beispiel flüssiger Kristalle bis zum Beweise des Gegenteils, d. h. bis zur eventuellen Feststellung, ihre Elastizitätsgrenze sei nicht Null

Ohne irgendwie auf die dargelegte geschichtliche Entwicklung des Begriffs und die vorgebrachten Beweise Rücksicht zu nehmen, hat man vielfach den Ausdruck „flüssige Kristalle“ beanstandet und vorgeschlagen ihn durch „kristallinische Flüssigkeiten“ oder „doppeltbrechende Flüssigkeiten“ zu ersetzen.

Was den ersteren Ausdruck anbelangt, so bedeuten die Worte „Kristall“ und „kristallinische Masse“ verschiedenes Letzteres ist ein Aggregat von Kristallen, so wie z. B. Marmor, (Fig 87, S 151), Würfelzucker usw. Kristallaggregate sind

1) Vgl. G. Tammann, Wied. Ann. 62, S. 284, 1897

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 12, 322, 1903, Phys. Zeitschr. 7, 392, 1906, Verh. d. d. phys. Ges. 8, 143, 1906

Eine größere Menge des regulären Jodsilbers, welche aus vielen Kristallindividuen besteht, muß also notwendig als „kristallinische Flüssigkeit“ bezeichnet werden, es ist falsch sie als „flüssigen Kristall“ zu benennen, wie es vielfach geschehen ist. Dem anderen Vorschlage, sie „doppeltbrechende Flüssigkeit“ zu nennen, kann unmöglich entsprochen werden, eben weil sie nur einfach bricht. Aus diesem Grunde ist sie natürlich, wenn frei von Verunreinigungen und Spalten zwischen den einzelnen Kristallindividuen, vollkommen durchsichtig<sup>1)</sup>

Da auch ein Mischkristall ein Kristall ist, läßt sich im Prinzip durch geeignete Beimischungen eine stetige Reihe von Übergängen von den flüssigen zu den festen Kristallen herstellen, sowie auch bei amorphen Körpern stetige Übergänge von flüssigen zum festen Zustande möglich sind. Ein einzelnes Individuum muß deshalb „flüssiger Kristall“ genannt werden, man hat keine Wahl einer anderen Bezeichnung<sup>2)</sup>

1) R. Schenck, (Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 6, 592, 1910) sagt „Man hat sich direkt gewöhnt, die „Trübung“ als ein Charakteristikum der doppelbrechenden Flüssigkeiten anzusehen und alle Gegnerschaft gegen den Begriff der kristallinischen Flüssigkeiten und flüssigen Kristalle geht von diesem Punkte aus.“ Die Vorstellung, daß die Trübung eine stets vorhandene Begleiterscheinung bei doppelbrechenden Flüssigkeiten sei, ist z. B. die Grundlage für Tammann's „Emulsionshypothese“. Ist aber eine Emulsion doppelbrechend? Welches sind ihre Achsen? Sind denn alle Kristalle doppelbrechend, gibt es nicht auch reguläre isotrope? Gehörte nicht gerade das erste Beispiel flüssiger Kristalle, das Jodsilber, zu diesen? (O. L.)

Nach H. Stoltzenberg und M. E. Huth, Zeitschr. f. phys. Chem. 71, 641, 1910 haben auch Jodthallium, sowie die Bromide und Chloride von Thallium und Silber eine fließend-kristallinische, mit der des Jodsilbers isomorphe Modifikation.

2) Nach G. Friedel u. F. Grandjean, Compt. rend. 151, 327, 442, 1910 wären die fließenden Kristalle Aggregate kegelförmiger Gebilde (liquides à cônes). Bei Jodsilber sieht man keine solchen Kegel.

## XX. Gestaltungskraft und zusammenfließende Kristalle.

Ein Körper, aus welchem man Stangen herstellen kann, wie es bei dem regularen Jodsilber möglich ist, kann wohl im wissenschaftlichen Sinne „flüssig“ genannt werden, doch entspricht die Bezeichnung nicht dem Sprachgebrauche des täglichen Lebens. Man pflegt unter einer Flüssigkeit sich einen Körper vorzustellen, der Tropfen bilden kann, die in Berührung gebracht zusammenfließen<sup>1)</sup>. Im Grunde genommen gilt dies auch für zahlflussige Körper, da auch bei diesen keine (vollkommene) Elastizität vorhanden ist, welche der tropfenbildenden Kraft der Oberflächenspannung widerstehen könnte. Auch ein Stück von zahlflussigem Marneleum wird sich, der Wirkung der Schwere entzogen (etwa freischwebend in einem spezifisch gleichschweren Flüssigkeitsgemisch), im Laufe der Zeit zu einer Kugel abzurunden suchen und zwei solche Kugeln werden in Berührung gebracht das Bestreben zeigen, sich zu einer einzigen zu vereinigen, doch mit äußerster Langsamkeit, so daß nur im Laufe von Jahrhunderten, durch sogenannte sakulare Beobachtung, das Fortschreiten der Gestaltänderung festgestellt werden könnte.

Wie wurden sich in dieser Hinsicht die zahlflussigen Jodsilberkristalle verhalten? Mußte nicht auch ein solcher Kristall freischwebend (wenn auch vielleicht erst im Laufe von Jahr-

1) W o O s t w a l d, Kolloidchemie S 97, 1909 sagt „Als einzige Kriterien des festen Zustandes können speziell nach der Entdeckung der flüssigen Kristalle und der kristallinen Flüssigkeiten nur der sehr große Wert der inneren Reibung und vor allem das Fehlen einer freien Oberflächenspannung bezeichnet werden“, Vgl. dagegen O L e h m a n n, Flüssige Kristalle 1904, S 86 u ff

tausenden) infolge der Wirkung der Oberflächenspannung vollkommene Kugelform annehmen? Ware dies der Fall, so mußten die neugebildeten polyedrischen Jodsilberkristalle wenigstens Spuren allmählicher Formänderung erkennen lassen. Dies ist aber nicht der Fall. Oder sollte Anisotropie auch bezüglich der Oberflächenspannung vorhanden sein? Sollte deren Druck an verschiedenen Stellen verschieden groß sein? Auch dies ist nicht möglich, da sonst die Oberflächenspannungsdifferenzen bestandige Strömungen im Innern veranlassen müßten. Man hatte geradezu ein kleines Perpetuum mobile!

Lange Zeit hindurch schien mir deshalb, die polyedrische Form der Kristalle beweise das Vorhandensein einer wenn auch nur äußerst geringfügigen Elastizitätsgrenze, so daß jene nur etwa als „fließende“, nicht als „flüssige“ Kristalle bezeichnet werden konnten<sup>1)</sup>

Zurzeit, als ich mit derartigen Erwägungen beschäftigt war<sup>2)</sup>, sandte mir Herr Fr. Reinitzer (damals Assistent am pflanzenphysiologischen Institut in Prag) ein chemisches Präparat, das Cholesterylbenzoat, welches beim Schmelzen eine trübe Masse (unter Umständen mit eigentümlichem Farbenschiller) bildete, die unter dem Polarisationsmikroskop Aggregatpolarisation zeigte, somit ein Brei feiner doppelbrechender weicher Kriställchen und einer isotropen Flüssigkeit zu sein schien. Trotz vielfacher Bemühungen gelang es mir nicht, die Form dieser Kriställchen und deren Verhalten näher festzustellen. Fig. 93<sup>3)</sup> zeigt die mit einem Lösungsmittel versetzte Masse zwischen gekreuzten Nikols in Auflösung begriffen, Fig. 94<sup>3)</sup> die reine Masse

1) Auch die zu gleicher Zeit ausgeführten Versuche über die Myelinformen des flüssig-kristallinen Ammoniumoleats (Molekularphysik I, 252, 1888) änderten daran nichts, weil ich diese scheinbaren Niederschlagsmembranen damals noch ebenso wie Quincke für breiartige Massen hielt. Vgl. O. Lehmann, Ann. d. Phys. 17, 728, 1905.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 462, 1889.

3) Aus O. Lehmann, Molekularphysik 2, 221, 1889.

in Stromung versetzt, wobei helle von Reinitzer „ohge“ genannte Streifen Felder isotroper Flüssigkeit trennen. In diesen ohgen Streifen schienen sich die doppelbrechenden Kristallchen

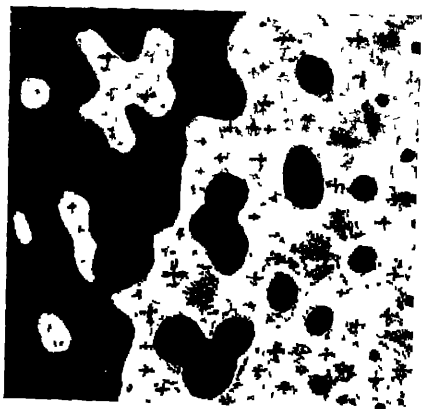


Fig 93

zu sammeln und der Flußrichtung parallel zu richten (Fluidalstruktur). Die Erscheinungen waren im wesentlichen dieselben wie bei dem durch Niederschlag erzeugten Ammoniumoleat, welches schon aus diesem Grunde als Brei feinsten Kristallchen zu betrachten war. Eine Ähnlichkeit mit fließend-kristallinischem Jod-

silber, welches weder trübe Schmelze, noch ohge Streifen oder Farbenerscheinungen gibt, fiel dagegen nicht auf.

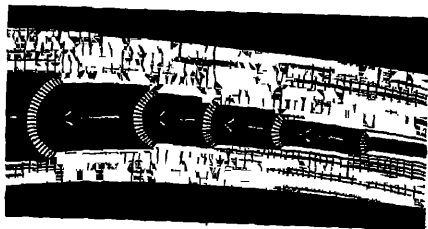


Fig 94

Da ich schon früher Versuche über das Wandern suspendierter Fetttropfchen in verdünnter Milch<sup>1)</sup>, kolloidale Farbstofflösungen usw. ausgeführt hatte, hoffte ich auf elektrischem Wege (heute Kataphorese

genannt) die suspendierten Kristallchen von der Flüssigkeit trennen zu können. Der Erfolg war aber ein nega-

<sup>1</sup> O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 1, 477, 1877, Zeitschr. f. phys. Chemie 14, 301, 1894.



tiver Die Flüssigkeit kam wie in andern Fällen sog konvektiver Entladung in wirbelnde Stromung und die öligen Streifen richteten sich naturgemäß an den Stellen stärkster Stromung den Stromungslinien parallel, wie die (ebenfalls a a O S 222 entnommene) Fig 95 zeigt, eine Anhäufung von Kriställchen trat aber nicht ein

Nach längeren vielfach variierten Versuchen, die Natur der isotropen, zwischen gekreuzten Nikols schwarz erscheinenden Flüssigkeit aufzuklären (nach  $1\frac{1}{2}$  Jahren<sup>1)</sup>, kam ich schließlich zu der Vermutung, sie mochte stofflich identisch sein mit den Kriställchen, nämlich ein regelloses Aggregat von Molekülen der letzteren, so daß die trübe Schmelze als chemisch und physikalisch einheitlich, nämlich als Aggregat fließender Kristalle oder fließend-kristallinische Masse aufgefaßt werden konnte, welche im Gegensatz zu dem fließend-kristallinischen Jod-



Fig 95

silber nur deshalb trübe erscheint, weil die einzelnen Kristallindividuen nicht wie bei diesem isotrop, sondern doppeltbrechend sind Anfanglich hatte ich diese Annahme, die isotrope Flüssigkeit sei ein regelloses Molekularaggregat, (wie man früher die Konstitution der amorphen Stoffe (z B von Jodsilber) sich dachte) für unzulässig erachtet, da bei den oben (S 151) erwähnten Versuchen über Ausschmieden von Kristallen kein isotropes Produkt erhalten werden konnte Tatsächlich hat sie sich auch

<sup>1)</sup> Siehe O L e h m a n n , Ann d Phys 25, 852, 27, 1099, 1908 und Ber d d chem Ges 41, 3774, 1908

bei Fortsetzung der Untersuchungen als irrig erwiesen, doch ist die Substanz in Wirklichkeit flüssig-kristallinisch und deren Auffindung bedeutete insofern einen Fortschritt, als damit wahrscheinlich gemacht war, daß Kristalle, wie ich es bei Jodsilber vermutet hatte, olartig fließen und trotz so großer Weichheit einen Grad von Doppelbrechung zeigen können, welcher nicht viel verschieden ist von dem fester Kristalle desselben Stoffs

Vom Standpunkt der alten Undulationstheorie, welche die Doppelbrechung mit der Elastizität der Kristalle in Zusammenhang brachte, wäre dieses Resultat schwer verständlich gewesen. Indes war ja diese Theorie bereits durch die elektromagnetische Lichttheorie ersetzt, die Schwierigkeit war somit keine andere als die schon beim Jodsilber hervorgetretene. Ist aber Anisotropie mit flüssigem Zustand vereinbar? Eine Lösung fand ich zunächst nicht, deshalb wurden auch die neuen Kristalle ebenso wie die des Jodsilbers als „fließende“, nicht als „flüssig“ bezeichnet. Sie hatten entschieden polyedrische Form, wenn diese auch nicht genauer festgestellt werden konnte und die dauernde durch die Adhasion an die Glasflächen bedingte Aggregatpolarisation einer größeren Masse zwischen gekreuzten Nikols schien darauf hinzuweisen, ein Zusammenfließen in Berührung befindlicher Individuen finde ebensowenig statt wie bei Jodsilber. Doch als ich beobachtete, daß solche zusammengesetzten Massen freischwebend in einer Lösung bei einer Stromung der Flüssigkeit um Luftblasen herumfließen, „als ob sie nur mit Polarisationsfähigkeit ausgestattete Teile dieser selbst waren“, war jene Auffassung nicht mehr haltbar.

Die Deutung, die ich den von Reinitzer gemachten Beobachtungen zu geben versuchte, die Erklärung durch fließend-kristallinische Natur der truben Schmelze, begegnete übrigens lebhaftestem Widerspruch<sup>1)</sup> Insbesondere war G.

<sup>1)</sup> G. Quincke, Wied. Ann. 53, 632, 1894 (vgl. 56, 771),  
G. Tammann, Ann. d. Phys. 4, 524, 1901 (vgl. 5, 236) und 8, 106,

Quincke (1 c) der Meinung, die Erscheinungen seien durchaus keine andern als die bei den (auch von mir<sup>1)</sup> näher untersuchten) Myelinformen des Ammoniumoleats zu beobachtenden, welche er durch das Auftreten breiartiger Mischungen fester Kriställchen und gewöhnlicher isotroper Flüssigkeiten erklärt zu haben glaubte

Dies gab mir Veranlassung, auf jene älteren Versuche zurückzukommen, welche ich übrigens zu gelegener Zeit auch schon aus dem Grunde fortzusetzen beabsichtigt hatte, weil hier besonders auffällige Analogien zu den Wachstumserscheinungen bei Organismen vorlagen, deren Aufklärung eben der Hauptzweck meines Strebens war

So wurde denn diejenige Substanz entdeckt, bei welcher doppelbrechende, zusammenfließende polyedrische Kristalle zum **erstenmal** nicht nur vermutet, sondern wirklich gesehen und in ihrem Verhalten studiert werden konnten, die Schmierseife in ihren verschiedenen Abarten, insbesondere als Ammoniumoleat<sup>2)</sup>

Seit alten Zeiten ist die Schmierseife Gegenstand des taglichen Gebrauchs. Daß dennoch niemand auf den Gedanken gekommen ist, sie sei ein Aggregat fließender Kristalle, daß sogar der in subtilsten Arbeiten erfahrene Forscher Quincke noch nach Erscheinen meiner ersten Abhandlungen über fließende und flüssige Kristalle auf Grund eingehender Unter-

1902 (vgl. 8, 908), ferner Zeitschr. f. Elektrochemie 1905, Nr. 50, S. 955, W. Nernst, Diskussion, Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 431, 1906 (vgl. Physik. Zeitschr. 8, 45, 1906), Theoret. Chem., 5. Aufl. 1907, S. 633 und 6. Aufl. 1909, S. 637 (vgl. Vierteljahrsber. d. Wien. Ver. z. F. d. phys. u. chem. Unterr. 12, 250, 1907), E. Bose, Physik. Zeitschr. 8, 347, 1907 u. 9, 169, 1908, G. Wulff, Zeitschr. f. Kristallogr. 45, 209, 1908, W. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie 1909, 93, 123 u. a.

1) O. Lehmann, Molekularphysik 1, 522, 1888

2) Vgl. Naturw. Wochenschr. 8, 587, 1909, wo sonderbarer Weise gesagt wird, die krystallinisch-flüssige Natur des Ammoniumoleats sei von Quincke entdeckt worden!

suchung zu geradezu gegenteiligem Ergebnis kam, zeigt mit aller Klarheit, wie fernliegend der Begriff der fließenden Kristalle zu jener Zeit noch war<sup>1)</sup>, namentlich aber auch, daß nicht, wie behauptet wurde<sup>2)</sup>, die Entdeckung eines zu derartigen Untersuchungen geeigneten Stoffs (wie es die Schmierseife ist) und die Entdeckung des Begriffs der flüssigen Kristalle identisch sind<sup>3)</sup>

Die großen Vorzüge des Ammoniumoleats<sup>4)</sup> sind, daß es bei gewöhnlicher Temperatur aus alkoholischer Lösung (zweck-

1) Trotz der gegenteiligen Versicherung von Quincke, Verh d d phys Ges 6, 615, 1908.

2) Vgl O Lehmann, Ann d Phys 25, 852, 1099, 1908 und Ber d d chem Ges 41, 3774, 1908

Von verschiedenen Seiten wurde behauptet, ich hätte lediglich einer von Herrn Fr Reinitzer entdeckten Erscheinung einen andern, zudem „nicht glücklich gewählten Namen“ gegeben. So findet sich z B in W Nernsts Lehrbuch der theoretischen Chemie, 5 Aufl 1907, S 633 u 6 Aufl 1909, S 637 die Angabe „Von O Lehmann“. wurde auf die Tatsache hin, daß die trübe Schmelze, zwischen gekreuzte Nicols gebracht, das Gesichtsfeld stark aufhellt, letztere als „flüssiger Kristall“ oder richtiger als Aggregat kleiner, sehr weicher Kristallindividuen angesprochen“

Ähnlich äußern sich G Quincke (Wied Ann 53, 613, 1894), W Ostwald (Lehrb d allg Chem II (2) S 392, 1897), Hulett, (Zeitschr f phys Chem 28, 629, 1899), Retgers (N Jahrb f Min 1895, S 167), Roozeboom (Die heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig 1901, S 142), D Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen, Stuttgart 1908, S 2, A da Prins, Dissertation Amsterdam 1908, S 1, usw. Mehrfach hat man auch irrigerweise als das wichtigste die Erscheinung betrachtet, daß die flüssig-kristallinische Masse einen „Klärungspunkt“ hat. Dem Ammoniumoleat, welches sich bei stärkerem Erwärmen zersetzt, kommt aber ein solcher überhaupt nicht zu, ebensowenig dem fließend-kristallinischen Jodsilber, welches, weil regular, klar ist und auch beim Schmelzen bleibt.

3) S a G Friedel u F Grandjean, Compt rend 151, 327, 442, 1910

4) Es eignet sich nur die syrupartige Modifikation, zu beziehen von E Merck in Darmstadt oder Dr S Gärtner in Halle a S. Letztere Firma liefert auch die meisten andern Präparate für Demonstration flüssiger Kristalle. Es gibt übrigens auch heute noch Kristallographen, welche diese Gebilde nicht als Kristalle gelten

mäßig mit etwas Wasser) in einzelnen Kristallindividuen erhalten werden kann, die bei mäßiger Vergrößerung zwischen gekreuzten Nikols hell auf dunklem Grund hervortreten, daß seine Zähigkeit genügend gering ist, um Zusammenfließen zweier in Berührung gebrachter Individuen zu ermöglichen, aber immerhin groß genug, um den Vorgang so zu verlangsamen, daß er deutlich verfolgt werden kann, ferner daß seine Doppelbrechung genügend stark ist, um durch Änderung der Auslöschungsrichtungen und der Interferenzfarben die Deformation der inneren Struktur deutlich zu verraten

Allerdings wachsen große Individuen nicht direkt aus der Lösung, es verhält sich damit vielmehr ähnlich wie mit der Ausscheidung von Phenoltropfchen aus erkaltender wässriger Lösung. So wie hier die direkt sich ausscheidenden Tröpfchen nur sehr klein sind, sich aber alsbald durch Zusammenfließen vergrößern, so scheiden sich auch aus der erkaltenden Lösung des Ammoniumoleats direkt nur winzige Kriställchen aus, die sich aber alsbald durch Zusammenfließen zu großen optisch einachsigen Pyramiden vereinigen. Fig 96 stellt diesen Vorgang dar, und zwar zeigt a zwei kleinere Kristalle, die in schräger Stellung am untern Ende in Berührung kommen und nun gemäß Fig b, c, d zusammenfließen, bis schließlich der einheitliche große Kristall e entstanden ist.

Ein solcher Kristall verhält sich also durchaus analog wie der bekannte in einem spezifisch gleich schweren Gemisch von Wasser und Alkohol freischwebende Öltropfen von Plateau. Gerade wie dieser, (irgendwie, etwa mit Hilfe zweier Stäbchen) beliebig verzerrt, sich selbst überlassen, alsbald wieder die frühere Kugelform annimmt, so recken sich auch die Pyramiden des Ammonium-

lassen wollen. So schreiben G. Friedel und F. Grandjean, (Bull. soc. franç. de minéralogie 33, mai-juin, 1910) „Les prétendus cristaux n'ont rien, dans leurs formes extérieures, qui se rapproche des formes cristallines“. Damit sind auch die des Cholesterylbenzoats und des Paraazoxybenzoesäureäthylesters gemeint.

oleats beliebig deformiert nach Aufhören des Zwangs alsbald wieder zu ihrer Normalform aus<sup>1)</sup>)

Kann man sie nun als „flüssige“ Kristalle bezeichnen? Wie bemerkt, habe ich früher Bedenken getragen, dies zu tun, definierte man doch damals Flüssigkeiten geradezu als Körper, denen keine eigene Gestalt zukommt und zukommen kann, da sich ihre Moleküle beständig in lebhaftester durchaus

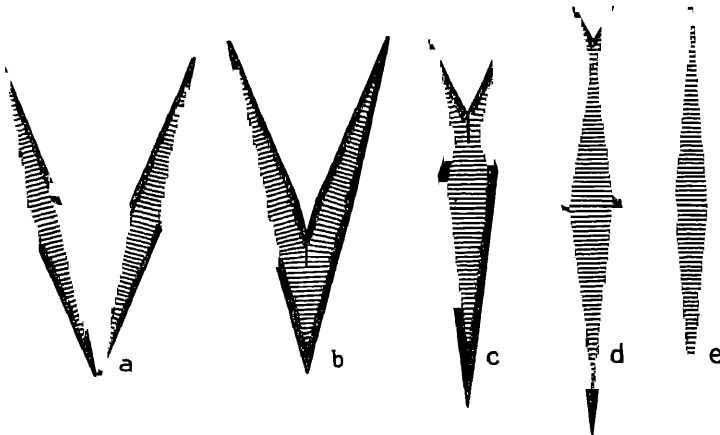


Fig 96

ungeordneter Bewegung befinden, wie durch die Erscheinungen der thermischen Ausdehnung, der Diffusion und der Brown'schen Molekularbewegung bewiesen wird. Wie sollte denn bei diesem Bewegungszustand eine Achse den Vorzug gewinnen können und wie sollte die durch die optischen Erscheinungen zum Ausdruck kommende regelmäßige Anordnung der Moleküle Bestand haben können?

Vor allem, weshalb kehrt der Kristall nach Deformation freiwillig zur früheren Form zurück? Dies kann scheinbar

1) Größere Kristalle, die nicht frei schweben, sondern am Glas adhären, verhalten sich natürlich nicht so. Vgl. auch S. 182

nur die Wirkung vollkommener Verschiebungselastizität sein, welche das Charakteristikum fester Körper bildet, folglich — schloß ich — sind die fließenden Kristalle den festen Körpern zuzurechnen

Doch nach und nach erkannte ich, der Schluß sei ein Fehlschluß. Ganz so wie beim Zerteilen von Plateaus Öltropfen alsbald jedes Tropfchen wieder zur vollkommenen Kugel sich abrundet, so nimmt auch jedes Stück einer Oleatpyramide nach vollzogener Abtrennung sofort wieder vollkommene Pyramidenform an. (Fig 97 a—c) Wurde man

mitten aus dem Kristall eine Kugel herauschneiden, so wurde sie, sich selbst überlassen, sich alsbald zur Pyramide umgestalten! Derartige Wirkungen vermag die Elastizität nicht hervorzubringen. Wohl kann sie eine (nicht zu weit gehende) Deformation rückgängig machen, eine Kugel, die wir aus einem elastischen Kristall schleifen, zeigt aber nicht die geringste Tendenz ihre Form zu ändern. Die Kraft,

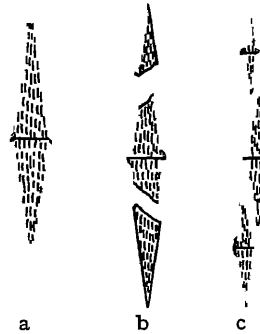


Fig 97

welche die gestörte Form flüssiger Kristalle wiederherstellt, muß also eine andere sein und da unter den bekannten Kräften sich keine findet, welche ähnliche Wirkungen hervorzubringen vermag, nannte ich sie „Gestaltungskraft“<sup>1)</sup>

Keinesfalls folgt aus der polyedrischen Form das Vorhandensein einer Elastizitätsgrenze, und da eine solche auch sonst nicht nachweisbar ist, sind die Ammoniumoleat-Kristalle bis zum Beweis des Gegenteils als „flüssige“ zu bezeichnen.

Ihr kristallinischer Aufbau geht auch daraus hervor, daß sie mit Magdalarot (bei Zusatz von Öl) rot gefärbt, Mischkristalle

1) O. Lehmann, Ann d. Phys., 12, 319, 1903, Verh. d. phys. Ges., 8, 143, 1906, Physik. Zeitschr. 7, 722, 789, 1906

zu bilden vermögen, die ausgezeichneten Dichroismus (farblos-rot) aufweisen

Ein anderes schönes Beispiel fließender Kristalle fand ich später in der von V o r l a n d e r zuerst dargestellten und mir zur Untersuchung zugesandten fließend-kristallinischen Modifikation des Parazoxybenzoesäureäthylesters Während die fließenden Kristalle des Ammoniumoleats, weil sie fast gleichen Brechungsindex wie die Lösung besitzen, ohne weiteres kaum



Fig 98.

sichtbar sind und erst bei intensiver Färbung des Lösungsmittels<sup>1)</sup> oder besser im polarisierten Lichte zwischen gekreuzten Nikols deutlich hervortreten, sind die fließenden Kristalle des Parazoxybenzoesäureäthylesters, wenn man sie aus der heißen Lösung in einer Spur Xylol sich ausscheiden läßt, ohne weiteres in natürlichem Licht bei mäßiger, etwa 100 facher Vergrößerung sehr schon sichtbar Wesentlich

ist nur, daß die Substanz durchaus rein ist, da fremde Zusätze die Größe der Individuen und deren regelmäßige Ausbildung (es sind einachsige Prismen) sehr stark beeinträchtigen können Die Kraft, mit welcher sich zwei Individuen beim Zusammentreffen parallel richten (Fig 98 a, b)<sup>2)</sup>, ist so beträchtlich, daß

1) Im allgemeinen nehmen die Kristalle Farbstoffe nicht auf, sie können also schon aus diesem Grunde nicht wie Q u i n c k e, T a m m a n n, N e r n s t usw meinen, breiartige Gemenge oder Emulsionen sein Vgl O L e h m a n n, Physik Zeitschr 11, 44, 1910

2) O L e h m a n n, Ann d Phys 12, 324, 1903 Scharfkantige Kristalle, wie sie die Figur zeigt, entstehen nur aus sehr reinen Präparaten Die Schicht darf nicht zu dünn sein, damit die Reibung an den Glasflächen die Bewegung nicht hindert Die



sich die Vereinigung mit blitzartiger Geschwindigkeit vollzieht und das Auge den mannigfaltigen Bewegungen nicht zu folgen vermag. Die Kristalle scheinen in einem lebhaften Kampfe begriffen zu sein, wobei die kleineren schwächeren Individuen, von den größeren stärkeren ohne weiteres verschlungen werden. Das Einfließen eines kleinen Kristalls in die Mitte eines großen erzeugt eine um die Achse symmetrische Anschwellung (Fig 98 c, d,) und wenn sich der Vorgang an verschiedenen Stellen wiederholt, entstehen puppenartige Gebilde, deren possible Bewegungen einen sehr belustigenden Anblick gewahren. Im polarisierten Licht erscheinen sie, besonders wenn Paraazophenetol als Lösungsmittel benutzt wird, je nach ihrer Stellung infolge von Dichroismus bald weiß, bald mehr oder minder intensiv rotgelb.

Ein weiteres sehr schönes Demonstrationsobjekt, welches

Temperatur darf nur wenig schwanken. Zweckmäßig nimmt man starke Vergrößerung. Eine Photographie fast scharfkantiger flüssiger Kristalle dieser Art bei einer chemisch ähnlich zusammengesetzten Substanz gibt D. Vorländer in der Zeitschr. f. phys. Chem. 57, Taf. III Fig. 8, 1906. Sie wurde mittelst des auf meine Veranlassung konstruierten Apparates von C. Zeiß (S. 65) erhalten. Schon ein Blick darauf genügt, erkennen zu lassen, wie irrig die oben S. 176 Anm. 4 erwähnte Meinung von G. Friedel und F. Grandjean ist, welche überdies behaupten: „Ces cristaux ne sont jamais homogènes et ne s'éteignent jamais d'un seul coup entre nicols croisés. Cela est formellement contraire aux indications de Lehmann, qui insiste à diverses reprises sur cette extinction homogène. Ces prétendus cristaux ont en réalité une structure très complexe et se composent de petits éléments fibreux radiés.“ Diese Ansicht stützt sich besonders auf die Erscheinungen beim Zerdrücken der Kristalle, doch findet man z. B. auch in zerdrücktem Doppelspat viele Zwillinglamellen, ohne daß solche schon vor dem Zerdrücken darin vorhanden gewesen wären. Photographien der komplizierten Gebilde, wie sie in unreinen Präparaten entstehen, sind enthalten in meinem Buch „Flüssige Kristalle“ 1904 Taf. 3, 4 u. 5. (Diese Tafeln sind zwischen die des Ammoniumoleats nachtraglich eingeschoben, da die sämtlichen Tafeln bereits gedruckt waren, als mir Herr Vorländer die vorliegende Substanz zur Untersuchung sandte.) Vgl. auch Kapitel XXX u. II.

zudem den Vorzug hat, leicht zugänglich zu sein, ist, wie ich erst neuerdings gefunden habe, das *Lecithin*<sup>1)</sup> Es ist eine esterartige Verbindung von Cholin und Glycerinphosphorsäure, die mit Stearin- und Palmitinsäure zu einem Glycerid verbunden ist, auch gibt es eine Distearin- und eine Dioleinverbindung In größerer Menge ist es im Gehirn und im Nervenmark enthalten Man löst zum Versuche eine kleine Menge auf dem Objektträger des Mikroskops unter uhrglasartigem Deckglas unter Erwärmen in Alkohol, dem etwas Wasser zugesetzt ist — ohne letzteren Zusatz bilden sich die fließenden Kristalle nicht — und läßt dann zwischen gekreuzten Nikols abkühlen. Die Kristalle gleichen ganz denjenigen des Ammoniumoleats, mit welchen sie anscheinend in allen Verhältnissen Mischkristalle bilden können

Infolge Wirkung der Oberflächenspannung sind die Kanten fließender Kristalle mehr oder weniger gerundet, ihr Querschnitt nähert sich also der Kreisform, wie man z B bei Beobachtung in einer um ihre Achse sich drehenden Kapillare erkennen kann

Aus den in Kap XXX zu besprechenden optischen Erscheinungen geht hervor, daß bei größeren Individuen die Parallelrichtung der Moleküle nur an der Oberfläche, wo sie durch die Oberflächenspannung unterstützt wird, eine vollkommene ist Im Innern wird durch die thermische Molekularbewegung (vgl S 178) ähnlich wie im Falle des Magnetismus<sup>2)</sup> mehr oder minder große Unordnung hervorgerufen, welche Drehung der Polarisationssebene bedingt.

1) Zu beziehen von E Merck in Darmstadt (dargestellt aus Eidotter, das Dekagramm zu 2,20 M)

2) Siehe P Langevin, Ann chim phys (8) 5, 70, 1905 u P Weiß, Phys Zeitschr 9, 358, 1908

## XXI. Spontane und erzwungene Homöotropie.

Ganz wie beim Zusammenfließen zweier Öltropfen ist die treibende Kraft beim Zusammenfließen zweier flüssiger Kristalle in erster Linie die Oberflächenspannung. Diese wäre aber nicht imstande, in dem aus verschiedenen orientierten Komponenten zusammengesetzten resultierenden Kristall nach Eintritt des Gleichgewichtes oder schon während des Zusammenfließens die verschieden orientierten Moleküle in parallele Stellung zu bringen.

Daß solche Parallelrichtung tatsächlich erfolgt, kann man leicht durch Beobachtung der Auslöschungsrichtungen zwischen gekreuzten Nikols erkennen. Als

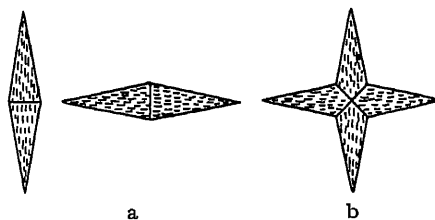


Fig 99.

ihre Ursache ist nach dem früher S 26 gesagten die molekulare Richtkraft zu betrachten. Um die Erscheinung kurz bezeichnen zu können, nannte ich sie „Spontane Homöotropie“.

Nicht unter allen Umständen tritt wirklich Parallelrichtung der Moleküle in allen Teilen des Kristalls ein, nämlich dann nicht, wenn die zusammenfließenden Kristalle sich, wie Fig 99a andeutet, in Zwillingstellung befinden. Man erhält dann einen regelrechten Zwilling, z. B. einen Durchkreuzungszwilling, wie Fig 99b. Über die auftretenden konischen Strukturen s. Kap. XXX u. II.

Beim Biegen eines Kristalls ordnen sich die Molekülachsen in entsprechende Kurven (Fig 100a), falls nicht die Krümmung sich allzusehr der Zwillingstellung nähert, dann aber

tritt plötzliches Umschlagen in letztere (Knickung) ein, der Kristall nimmt also Winkelform an (Fig 100 b), welche er sich selbst überlassen behält, während die Krümmung wieder verschwindet. Auch hierbei kommen konische Störungen vor.

Das Auftreten solcher Zwillingsbildungen macht verständlich, weshalb eine größere Masse der Substanz, wenn auch vollkommen rein, trüb erscheint, wie wenn sie feine feste Teilchen oder Flüssigkeitstropfchen suspendiert enthielte (Vgl S 176). Ähnlich wie bei einer wahren Emulsion muß nämlich, falls die Kristalle doppelbrechend sind, infolge

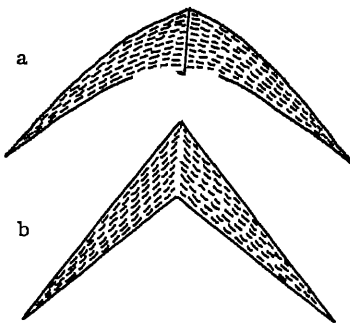


Fig 100

von Brechung und Beugung des Lichtes an den Zwillingsgrenzen fortgesetzte Zerstreuung des Lichtes eintreten, welche als Trübung erscheint. Dazu kommt noch, daß die Adhäsion an den Glaswänden, welche die Masse begrenzen, Parallelrichtung der dort haftenden Moleküle verhindert<sup>1)</sup>, welche Wirkung

sich naturgemäß infolge der molekularen Richtkraft nach dem Innern fortpflanzt, soweit es die thermische Bewegung gestattet.

So wird auch verständlich, weshalb Nernst (und mancher Andere) die gesamte, aus zahlreichen Individuen bestehende kristallinische Flüssigkeit einen flüssigen Kristall nennt und sich wundert, weshalb ein solcher „flüssiger Kristall“ trüb erscheint, während doch sonst Kristalle vollkommen durchsichtig zu sein pflegen. Außer Zwillingsbildung und Richtkraft der Moleküle der Gefäßwände (richtiger der auf

<sup>1)</sup> Nichtberücksichtigung dieses Umstandes veranlaßt W Nernst, Theoret Chem 5 Aufl 1907, S 634 u 6 Aufl 1909, S 637, zu behaupten, es sei nicht einzusehen, „warum sich das Orientierungsvermögen der Moleküle nicht durch die ganze Flüssigkeit fortpflanzen und so einen klaren Kristall bilden sollte“. Vgl dazu auch oben S 182.

diesen adsorbierten (kristallinen) Molekulschichten) kommt ubrigens noch ein drittes Moment in Betracht, welches die Fortpflanzung der spontanen Homootropie durch die ganze Masse hindert, daß namlich flussige Kristalle, ebenso wie feste, von verschieden orientierten Keimen ihren Ausgang nehmen und nur eine beschränkte Größe erreichen können Als Grund dieser Grenze des Wachstums glaube ich Anhäufung von Spuren von Verunreinigungen in der Oberflächenschicht der Individuen erkannt zu haben welche eine Aenderung der Struktur bedingen <sup>1)</sup>

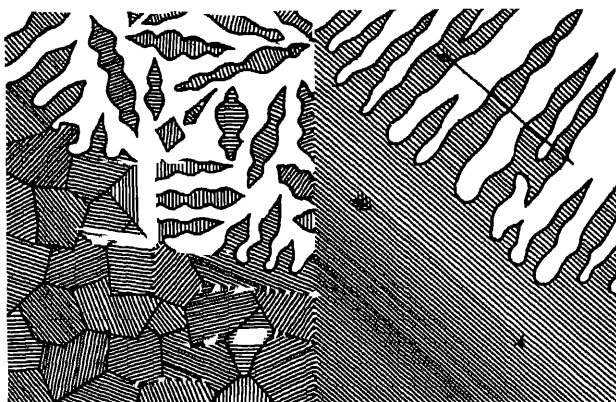
Selbstverständlich ist jeder einzelne Kristall von Ammoniumoleat vollkommen klar durchsichtig und durch Beimischung von Magdalarot (mit etwas Olivenöl zur Verminderung der Löslichkeit) erhält man sogar schon dichroitische Kristalle (vgl Kap XXX u II)

Jedenfalls muß die mehrfach ausgesprochene Behauptung, es handle sich um wirkliche Emulsionen, zurückgewiesen werden, denn Emulsionen treten nicht in Polyederform auf, ebensowenig zeigen sie Dichroismus oder Doppelbrechung

Sofern es sich um eine Emulsion isotroper kugelförmiger Tropfchen handelt, ist schon a priori, lediglich aus Symmetriegründen, aus dem Mangel irgendeiner ausgezeichneten Richtung, zu erkennen, daß Dichroismus und Doppelbrechung nicht auftreten können Die Gestalt konnte aus gleichen Gründen höchstens eine Kugel, nicht ein Polyeder sein Es ist aber gar keine Kraft vorhanden, welche eine solche Gestalt erzeugen mußte, denn die suspendierten Kugeln ziehen sich nicht an Derartige Fernwirkungen sind niemals beobachtet worden Bei Berührung können Tropfchen zusammenfließen und feste Kugeln agglutinieren (zusammenflocken) Im ersten Fall ist die Emulsion zerstört, im andern Fall hat sie sich in

1) Vgl S 131 Auch fortgesetzte mechanische Strukturstörung durch Zusammenstoßen der Kristalle in bewegter Lösung hindert die Ausbildung großer Individuen

eine Suspension oder einen Niederschlag von Flocken verwandelt, die Entstehung einer kugelförmigen oder polyedrischen Emulsion ist in beiden Fällen ausgeschlossen. Gleiches gilt für den Fall nicht kugelförmiger kleiner Partikelchen. Es existiert keine Richtkraft solcher, die zur Bildung eines Polyeders oder zum Auftreten von Dichroismus oder Doppelbrechung führen könnte, wie die vielfachen Prüfungen von Vogelsangs Globulitentheorie (S. 55) zur Genüge erwiesen haben.



a

b

Fig. 101

Betrachten wir ein Präparat von Ammoniumoleat, wie Fig. 101a andeutet, und verschieben wir das Deckglas (in der Richtung der Pfeile Fig. 101b), so vereinigen sich die Kristalle gewissermaßen zu Walzen senkrecht zur Verschiebungsrichtung und da, wo sie dicht aneinander gedrängt sind, zu einer zusammenhängenden Schicht mit einheitlicher, durch die Verschiebungsrichtung bedingter Auslöschung. Diese Art durch einen äußeren Zwang bedingter Parallelrichtung der Moleküle nannte ich *erzwungene Homöotropie*. Man kann sagen, die Kristalle verhalten sich so, wie wenn sie eine breiartige Masse aus feinen Stäbchen und einer klebrigen Flüssigkeit wären. Auch diese Wirkung beruht natürlich auf

der molekularen Richtkraft Das System von Molekulan, welches den Kristall bildet, verhält sich etwa so, wie der Bart von Eisenfeilsparan, der an einem Magneten hangt

Ganz wie bei diesen durch die magnetische Kraft die Ordnung der Teilchen immer wieder hergestellt wird, wie wir auch die Masse ziehen, drucken und drillen mogen, so wird auch beim Kristall, wenn er irgendwie zum Fließen gebracht, geknetet oder gequetscht wird, durch die richtende Wirkung der Molekularattraktion

(die molekulare Richtkraft) die Raumgitteranordnung stets tunlichst wieder hergestellt

Zur Annahme einer solchen molekularen Richtkraft fuhrten bereits, wie oben S 26 gezeigt, die Untersuchungen uber die Wachstumsgesetze der Kristalle, sowie die mathematische Behandlung der Elastizitätserscheinungen Bei

den flussigen Kristallen sehen wir die Richtkraft gewissermaßen direkt in Aktion, wir sehen sie Bewegungsvorgänge hervorrufen Dies ist eine neue Erfahrung!

Sind nun die Träger der orientierenden Kräfte, die Molekule, starre Gebilde, oder erleiden sie bei der Kraftwirkung selbst eine Formänderung?

Fig 102 stellt die Verzerrungen eines auf Sirup aufgetragenen quadratischen Netzes durch Torsion dar Man konnte im Fall unendlich kleiner Torsion durch Eintragen der Deformationsellipsen die zwei Scharen von Spiralen erhalten, welche die Hauptspannungsrichtungen darstellen (Vgl S 25). Im Falle der Torsion einer Kristallplatte wird natürlich der

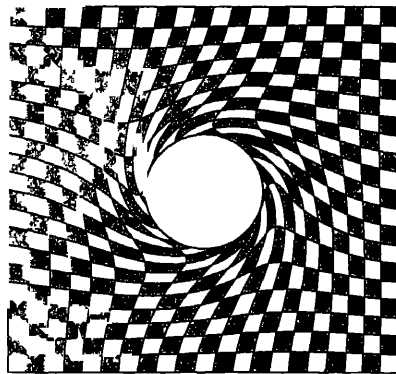


Fig 102

Anisotropie entsprechend der Verlauf ein mehr oder weniger abweichender sein. Immerhin können wir unter der Voraussetzung, diese Abweichungen seien kaum merklich, die Figur unseren Betrachtungen zugrunde legen. Die quadratischen Felder sollen kubische Moleküle darstellen, deren Zwischenräume verschwindend kleine sind. Waren diese plastisch, wie die Felder der Figur, so mußten sie sich bei fortgesetzter Struktur offenbar immer mehr zu Faden ausziehen, von einer Kristallstruktur, einem Raumgitter und von Homöotropie

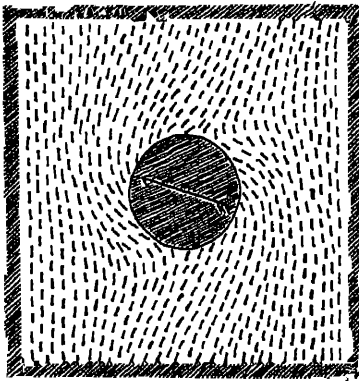


Fig 103

konnte keine Rede mehr sein. Sind also die Moleküle deformierbar, so können sie es nur in beschränktem Maße sein. Dann aber ist notwendig, um die fortschreitende Torsion zu erklären, anzunehmen, daß sie aneinander gleiten können. Durch dieses Gleiten werden die (durch eventuelle Deformation modifizierten) molekularen Richtkräfte ge-

weckt, welche durch ihr Zusammenwirken den Widerstand der Torsionselastizität bedingen (vgl. S. 24).

Unter der Annahme, die Platte bestehe aus parallelen stabchenförmigen Molekülen, wird, da die an der Drehachse haftenden Moleküle ebenso wie die am Umfange an den begrenzenden Wänden haftenden ihre Stellung beizubehalten genötigt sind, zunächst eine Molekularanordnung entstehen, wie sie in Fig. 103 dargestellt ist, unter der Annahme, daß die Moleküle keine Formänderung erleiden, sondern nur aneinander gleiten.

War die Elastizitätsgrenze nicht überschritten und wird die verdrehte Achse wieder freigegeben, so nehmen die Moleküle vermöge ihrer Richtkraft wieder die frühere parallele



Stellung an, indem sie die Achse mit derselben Kraft zurückdrehen, mit der sie anfanglich gedreht wurde. War die Elastizitätsgrenze überschritten, ist das Gleiten der Moleküle aneinander zu weit gegangen, so vermögen sie ihre früheren Lagen nicht mehr an allen Stellen anzunehmen, ein Teil der Torsion bleibt, die Elastizität erscheint unvollkommen. Ist die Masse flüssig wie Sirup, die Elastizitätsgrenze also Null, so verschwindet die elastische Spannung unter Erzeugung von Wärme (d. h. Molekularbewegung)<sup>1)</sup> schon im Entstehen und zwar vollständig. Die Moleküle nehmen vermöge der spontanen Homöotropie wieder genau parallele Lagen an, teilen sich also, wie Fig 104 andeutet, in zwei Schichten, a, b, von welchem die eine a dem begrenzenden Rahmen anhaftet und die andere, gegen diese verdrehte b, der Achse. Eigentlich mußte also die Grenze beider als Unstetigkeitsfläche der Struktur hervortreten. In Wirklichkeit bildet sich zwischen beiden, wie aus Fig 105 zu ersehen, eine dritte Schicht c, in

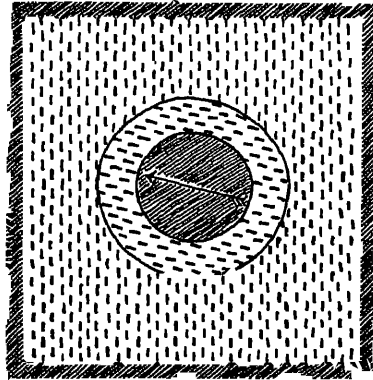


Fig 104

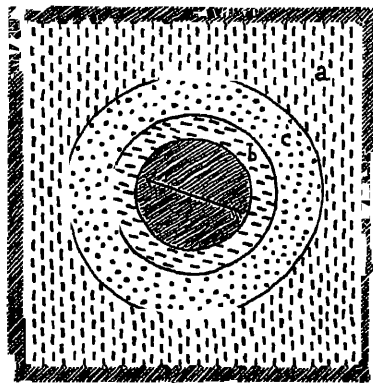


Fig 105

1) Die Moleküle schnellen gewissermaßen zurück, wie die Hälften eines gespannten Kautschukfadens beim Reißen, und geraten so in Vibrationen, welche als Wärme erscheinen

welcher die Molekulachsen senkrecht zur Fließrichtung und den Hauptspannungen, d. h. senkrecht zur Ebene der Drehung stehen, also zur Drehachse parallel sind. An der Grenze bilden diese Moleküle Zwillinge mit denjenigen der angrenzenden Schichten. Ihre Nebenachsen haben alle möglichen Richtungen, da sie sich während der Torsion gewissermaßen wie Walzen drehen. Die Beschaffenheit dieser dritten Schicht ist somit

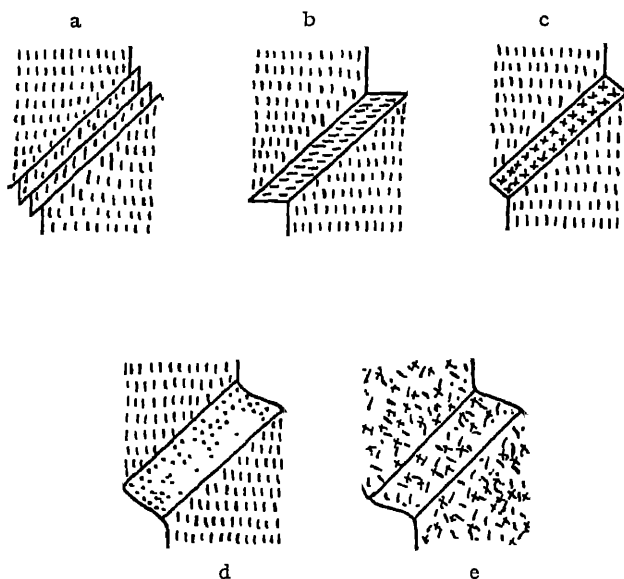


Fig 106

keine regelmäßig-kristallinische, sondern dieselbe wie bei den nachfolgend besprochenen pseudoisotropen Massen. Mit fortschreitender Torsion wächst die Schicht an Breite auf Kosten der beiden regelmäßigen Schichten und schließlich wird sie vorwiegend. Es ist dies der als „erzwungene Homootropie“ bezeichnete Vorgang.

In ähnlicher Weise bildet sich eine Schicht rollender Moleküle bei Torsion einer festen Kristallplatte, wenn die Elastizitätsgrenze überschritten wird, denn auch dieses Fließen

muß, weil seinem Wesen nach identisch mit dem von Flüssigkeiten, von erzwungener Homootropie begleitet sein. Wie sich die Betrachtungen auf irgendeine andere Art von Deformation anwenden lassen, bedarf keiner besonderen Erklärung. Die Fig. 106 a—e zeigen die typischen Fälle bei der auf S. 146 besprochenen plastischen Veränderung eines gedruckten Prismas, in der Voraussetzung, daß nicht etwa grobere Trümmer entstehen, die als Pulver erscheinen oder durch Adhasion verbunden bleiben.

a) Translation oder Parallelverschiebung, wobei das Raumgitter unverändert bleibt.

b) Künstliche Zwillingsbildung, wobei die Moleküle an der Gleitfläche spiegelbildliche Form annehmen, und sich deshalb zu einem in Zwillingsstellung befindlichen Raumgitter ordnen.

c) Polymorphe Umwandlung, dadurch vom vorigen Fall verschieden, daß die Moleküle sich vollständig ändern, somit zu einem ganz andersgearteten Raumgitter verbinden.

d) Erzwungene Homootropie, wobei die Molekülachsen sich quer zur Gleitrichtung stellen.

e) Plastische Deformation ohne wesentliche Strukturänderung, nur möglich bei Gemischen verschiedenartiger Moleküle, d. h. bei amorphen Körpern, während die ersten vier Arten der Deformation nur bei Kristallen, d. h. bei Aggregaten gleichartiger Moleküle vorkommen können.

Wenn man in eine zwischen Objektträger und gewöhnlichem flachen Deckglas enthaltene Masse von Ammoniumoleat, welche zwischen gekreuzten Nikols der verschiedenen Orientierung der einzelnen Individuen entsprechend gesprenkelt erscheint, von der Seite her eine Ecke eines Deckglases einschleibt, wird sofort in der Nähe desselben die Struktur einheitlich, (wie Fig. 107 andeutet), da die Masse den beiden Kanten entlang abströmt und die Moleküle sich langs diesen Fließrichtungen entsprechend Fig. 106d parallel ordnen.

Ähnliches kann man z. B. beim Eintreiben eines Stahlstempels in einen Bleiklotz beobachten, wie die Fig. 108 und 109 andeuten. Der Bleiklotz war, um Ausweichen zu verhindern, von einem eng anschließenden Eisenzylinder umgeben,

und bestand aus zwei vertikal aneinanderliegenden Halften, auf deren ebener Fläche ein quadratisches Netz eingraviert war. Die Figuren zeigen die Verzerrung des letzteren infolge

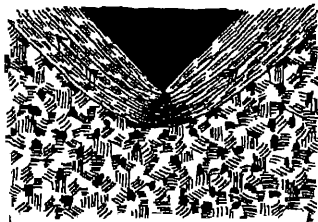


Fig 107

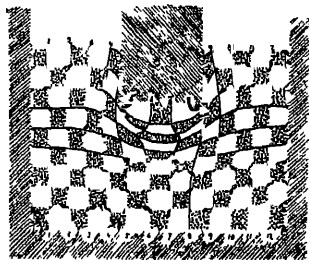


Fig 108

des Fließens. In der Nähe des Stempels findet sich eine auffallende Anomalie, die Wirkung der Homootropie, die Masse

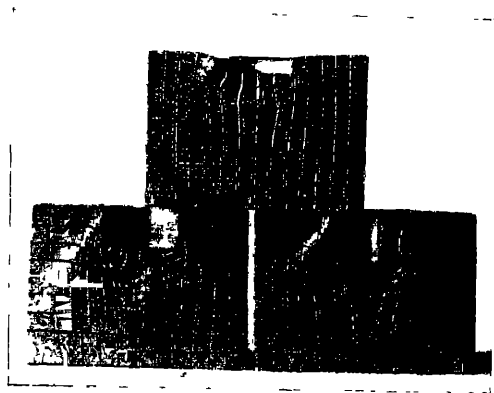


Fig 109

ist dort leichter geflossen, wie wenn sie durch den Druck weicher geworden wäre, weil durch die Homootropie Elastizitätsgrenze und innere Reibung vermindert wurden<sup>1)</sup>. Das

<sup>1)</sup> Hierauf beruht wohl auch die Möglichkeit, eine Nähnadel durch einen kurzen kräftigen Hammerschlag durch eine Kupfermünze

genauere Studium dieser Wirkungen der Homöotropie wird vermutlich für die mechanische Technologie von Wert werden<sup>1)</sup>.

Warburg<sup>2)</sup> berichtet bezüglich der Entstehung von Anisotropie durch plastische Deformation von Kupferdrähten. „Die permanente Torsion stelle ich mir ganz oder zum Teil so vor, daß die Materie in der Richtung der Hauptdruckachsen nachgegeben hat. In jedem Punkt des Drahtes liegt die eine der Hauptdruckachsen im Querschnitt in der Richtung des Radiusvektor, und nach dieser Richtung findet weder Kompression, noch Dilatation statt, die beiden anderen Hauptdruckachsen liegen in einer Ebene senkrecht zum Radiusvektor unter  $45^\circ$  gegen die Drehachse geneigt, und nach der einen findet Kompression, nach der andern Dilatation statt. Durch die permanente Torsion ist demnach der Draht in einen anisotropen Körper verwandelt worden und zwar verhält er sich in jedem Punkte wie ein Kristall des rhombischen Systems, aber an den verschiedenen Punkten haben die Achsen verschiedene Richtung, und es

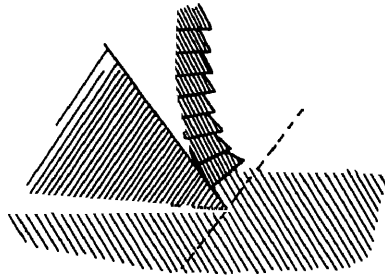


Fig 110

durchtreiben zu können. Vgl. ferner die Entstehung der „Fließfiguren“ und „Bruchformen“ (siehe A. Martens, Handbuch der Materialkunde, Berlin 1898 u. O. Lehmann, Zeitschr. d. Ver. d. Ingenieure 1908, S. 387 und Physik. Zeitschr. 8, 386, 1907).

1) Vgl. A. Voigt, Über die Druckverteilung im Eisen vor einer eindringenden Schneide, Verh. d. Ver. z. Beförderung d. Gewerbefleißes, Berlin 1907, 443, ferner Marangoni in O. Lehmann, Molekularphysik 1, 61, 1888. Die sägeartige Beschaffenheit von Dreh- und Hobelspanen (Fig. 110) beruht (nach Kück, Mechanische Technologie, Wien 1908, S. 388) vermutlich auf periodischem Wechsel des Widerstandes (infolge der Homöotropie). Siehe auch P. Ludwik, Elemente der technologischen Mechanik, Berlin, Springer 1909, S. 16.

2) Warburg, Wied. Ann. 10, 31, 1880.

wird ferner der Grad der Anisotropie von der Drahtachse nach außen zu wachsen, da in derselben Richtung die Verzerrungen der Elemente wachsen“ Vermutlich ist die wahre Ursache nicht Änderung des Abstandes der Moleküle, sondern die Homöotropie

Nun haben wir auch die Erklärung, weshalb es unmöglich ist, einen Kristall durch Ausschmieden auf dem Amboß z. B. in ein regelloses Molekularaggregat umzuwandeln, in einen isotropen Körper, dessen Eigenschaften nach allen Richtungen dieselben sind! Ursache ist wieder die Homöotropie!

Daß reguläre Kristalle durch Zug und Druck doppelbrechend werden, ist vielleicht teilweise darauf zurückzuführen, daß sie aus anisotropen Molekülen bestehen, welche verdreht gegeneinander angeordnet sind, so daß keine Richtung bevorzugt wird (nach Mallard)

Indes ist nach dem oben S. 188 Gesagten nicht ausgeschlossen, daß bei der Deformation auch eine Deformation der Moleküle eintritt, wodurch dieselben andere optische Eigenschaften annehmen<sup>1)</sup>

Amorphe Körper, wie Glas, sowie Gallerten aus amorphen Partikelchen, werden ebenfalls durch Druck doppelbrechend, vielleicht weil die darin enthaltenen anisotropen Moleküle sich den Zug- und Druckrichtungen entsprechend ordnen. Die Kraft, welche die Moleküle amorpher Körper zusammenhält, ist dieselbe Kohäsion, die auch den Zusammenhang von Kristallen bedingt und ebenso ist die Adsorptionskraft, vermöge deren sich die Mizellen einer Gallerte festhalten, im

1) Gegen die Annahme, es handle sich um Gleichrichtung anisotroper Moleküle, spricht nach V. v. Ebner (Sitzb. d. Wien Akad. 98 (IIa), 1283, 1889), daß ein regelloses Aggregat kleiner Kriställchen zwischen gekreuzten Nikols nicht dunkel, sondern hell erscheint, wie schon A. Kundt (Pogg. Ann. 103, 404, 1864) beobachtete. Gegenteiliger Ansicht ist H. Ambronn (Ber. d. Kgl. sächs. Ges. d. Wiss. 6 Juni 1898 u. 31. Juli 1899). Nach F. Braun (Ann. d. Phys. 16, 1, 238 und Phys. Zetschr. 5, 199, 1904) genügt zur Erzeugung von Doppelbrechung anisotrope Form der Teilchen, wenn sich dieselben parallel richten. Vgl. ferner Frick, Phys. Technik Aufl. 7 II (2), S. 1320 usw.

Prinzip damit identisch, d. h. es ist die gewöhnliche Adhäsion. Bis zu gewissem Grade werden sich deshalb die bei kristallinen Stoffen gefundenen Ergebnisse auf amorphe Stoffe<sup>1)</sup> und Gallerten<sup>2)</sup> übertragen lassen. Auch hier konnte aber die Ursache Deformation der Moleküle selbst sein<sup>3)</sup>

1) W. Voigt, Lehrb. d. Kristallphysik, Leipzig, Teubner 1910, S. 18 hält die durch Zwang doppelbrechend gewordenen Stoffe für kristallinisch (wie Warburg). Der Umstand, daß sie keine Phasen sind wie Kristalle (vgl. S. 133), bleibt außer Betracht.

2) Siehe auch Frick, phys. Technik 7. Aufl., Bd. II (2), S. 1328 usw.

3) Für die Technik ist die Entstehung der Doppelbrechung durch Zug und Druck von Wichtigkeit zur Ermittlung des Verlaufs der Haupt-Zug- und Druckspannungen, sowie auch der Sprungrichtungen, da sie senkrecht zu den Hauptzugrichtungen stehen. Vermehrt man nämlich die Kraft immer mehr, so tritt schließlich plötzlicher Bruch (senkrecht zur Richtung der Zugspannungen) ein, weil die Attraktionskraft der Moleküle überwunden wird. Man kann dies leicht zeigen bei einem Stab aus Marineleim, der quer über ein Stativ gelegt, herabfließt, sich herabbiegt, gerade wie eine zähe Flüssigkeit. Biegt man ihn aber rasch oder schlägt ihn mit dem Hammer, so zerspringt er wie Glas. Nichtsdestoweniger wäre er als „flüssig“ zu bezeichnen, wenn die Durchbiegung beim plötzlichen Nachlassen auch der geringsten Kraft nicht vollständig wieder zurückginge, woraus zu schließen wäre, daß die Moleküle wandern können.

## XXII. Erzwungene und spontane Pseudoisotropie.

Versetzt man eine klebrige Flüssigkeit, wie flüssigen Gummi, Honig oder Firnis, mit feinen glänzenden Blattchen, z B Bronzepulver, so kann man die bei der Strömung eintretende „Fluidalstruktur“ deutlich an dem Schillern der parallel gestellten Blattchen sehen<sup>1)</sup> Preßt man einen solchen Blattchenbrei zwischen zwei Glastafeln oder schiebt diese längere Zeit übereinander hin und her, so ordnen sich die Blattchen parallel den Glasflächen Ganz ebenso verhält sich das Ammoniumoleat, es wird zwischen gekreuzten Nikols dunkel, wie wenn es aus optisch einachsigen Blattchen bestände, deren optische Achse zur Fläche senkrecht steht<sup>2)</sup> (erzwungene Pseudoisotropie<sup>3)</sup>) Stromt aber diese „pseudoisotrope“ Masse an einem Hindernis vorbei, z B einer Luftblase, so stellen sich die Blattchen hochkant und erzeugen Streifen, die, falls ihre Richtung nicht zufällig den Nikoldiagonalen parallel ist, hell auf dunklem Grunde erscheinen (Fig. III) Sie sind identisch mit den „ohgen

1) Vgl Renard in der Abhandlung von Fr Kick, Zeitschr d Österr Ing u Arch-Vereins 1902, Nr 9, Fig 5

2) Siehe Fig 19 in O Lehmann, Wied Ann 56, 786 1895

3) Die Bezeichnung „Pseudoisotropie“ habe ich zu einer Zeit eingeführt, als ich über die Natur der pseudoisotropen Massen noch nicht völlig im klaren war, vielmehr meinte, solche könnten auch durch völlig unregelmäßige Aggregation gleichartiger Moleküle entstehen Siehe Ann d Phys 2, 689, 1900 und Flüssige Kristalle S 81, 1904, wo durch Versehen noch die falsche Auffassung beibehalten ist, während S 47 die richtigen Figuren 83 u 84 (entsprechend Anmerk 2) gegeben sind Siehe auch S 173, Kap XXX und O Lehmann, Physik Zeitschr 11, 575, 1910



Streifen“ des Cholesterylbenzoats Im natürlichen Licht betrachtet, sind sie scheinbar aus einer fremdartigen, öligen Flüssigkeit gebildet.

Durch diese Beobachtung wurde die Natur von Reinitzers isotroper Flüssigkeit in der truben Schmelze des Cholesterylbenzoats aufgeklärt Die Erscheinungen sind in beiden Fällen durchaus gleich, man kann auch bei Ammo-

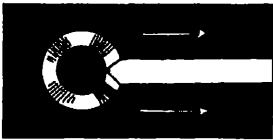


Fig. 111

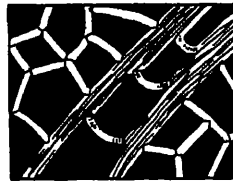


Fig. 112

numoleat ein ganzes Netzwerk von öligen Streifen erhalten, dessen Maschen von scheinbar isotroper d h zwischen gekreuzten Nikols schwarz erscheinender Masse (Fig 112) erfüllt ist Daß die Isotropie nur eine scheinbare ist, erkennt man leicht bei schräger Haltung des Präparats gegen das durchgehende Licht oder beim Draufdrucken mit einer Präpariernadel, wobei sich die Molekulachsen entsprechend schrag stellen In Fig 113 deuten a, a, a pseudoisotrope Stellen an, an welchen die einachsü gedachten Blattchen den Glasflächen von Objektträger und Deckglas parallel sind, b, b, b ölige Streifen, in welchen sie hochkant oder schrag stehen <sup>1)</sup>

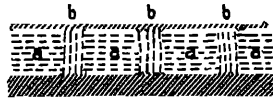


Fig. 113

1) Vgl O Lehmann, Wied Ann 56, 786, 1895, Ann d Phys 19, 407, 1906, Zeitschr f phys Chemie 56, 754, 1906, Physik Zeitschr 7, 579, 1906, 8, 48, 1907, 10, 575, 1910 usw Fr Wallerant, Compt rend 143, 555, 1906 u Rivista di Scienza 1, 229, 1907 beobachtete pseudoisotrope Präparate von Ammoniumoleat auch in konvergentem Lichte und erhielt Ringfiguren, welche er auch photographisch aufnahm,

Wahrscheinlich ist letzteres stets der Fall, wie Fig 114 andeutet, insofern die eigentliche Ursache der Bildung der



Fig 114

oligen Streifen die Anwesenheit einer fremden olartigen Flüssigkeit ist (in Fig 114 punktiert angedeutet), welche die Berührung der flüssig-kristallinen Masse mit dem Glase hindert, so

daß sich die Molekulachsen senkrecht zu der gemeinschaftlichen Grenze der beiden Flüssigkeiten stellen



Fig 115

(Fig 115 ab, ab) sind die optischen Achsen nicht senkrecht zur Glasfläche, derselbe erscheint deshalb hell und je nach

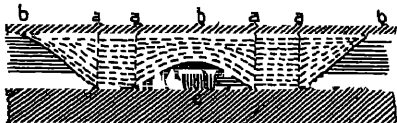


Fig 116

Befindet sich eine pseudoisotrope Masse am Rande in Berührung mit Lösung, so ist sie dort in der Regel abgeschrägt. An diesem schragen Rande

in verschiedener Interferenzfarbe. Ebenso können helle Flecke (mit schwarzem Kreuz) auftreten, wenn z. B. infolge Erhöhung der Temperatur an einer Stelle Anatzung eintritt, oder wenn ein

die Masse aufziehender Kristall c eine Mulde in dieselbe ein-

wie bei einachsigen Kristallen, ebenso P. Gaubert, Compt. rend. 145, 722, 1907, D. Vorländer, Zeitschr. f. phys. Chem. 61, 166, 1907 (besonders bei Anisalparaminonitrosäureäthylester), E. Sommerfeld, Phys. Zeitschr. 9, 234, 1908 u. D. Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2033, 1908 u. D. V. u. H. Hauswaldt, Acta nova, Halle a. S. 90, 107, 1909 (s. a. das Referat von R. Schenck, Zeitschr. f. Radioakt. u. Elektronik, 6, 572, 1909).

frißt (Fig 116). Sie erscheint dann nur an den Stellen aa, aa dunkel, der Kristall c umgibt sich mit einem hellen Hofe.

Wie ich neuerdings fand, sind auch Reinitzers „olige Streifen“ als solche schragen Rander oder überhaupt als Stellen, wo die adsorbierende Kraft des Glases nicht einwirken kann, aufzufassen. Sie bilden sich dadurch, daß beim Übergang der isotropen in die anisotrope Schmelze infolge des Selbstreinigungsvermögens der flüssigen Kristalle (s Kap XXVIII) eine olartig fließende Verunreinigung sich ausscheidet, welche an den betreffenden Stellen den Kontakt mit dem Glase hindert (Fig 114). Bezüglich der eigentümlichen Knickungen siehe Kap. XXVI.

Bei Paraazoxyzimtsäureäthylester (dessen flüssige Kristalle dichroitisch sind, derart, daß sie in der Richtung der Achse gesehen, farblos erscheinen, quer dazu gelb), wird, wenn man ein behel-



Fig 117

biges Aggregat flüssiger Kristalle zwischen Glasplatten zusammenpreßt, die ganze Masse weiß, also wie bei Ammoniumoleat, ganz wie wenn sie aus Blattchen bestände, senkrecht zur Achse, welche sich alle den Glasflächen parallel stellen. Erwärmt man bis zu eintretenden Schmelzen, so wird da, wo dieses eintritt (Fig. 117) die Anordnung gestört und man sieht gelbe Flecken auftreten, die bei Druck sofort wieder verschwinden. Näheres siehe Kap XXX.

Sehr häufig ist gar kein Druck erforderlich, um eine flüssig-kristallinische Masse pseudoisotrop zu machen, es genügt dazu die Adsorptionskraft der angrenzenden Glasflächen, namentlich bei sehr dünner Schicht (spontane Pseudoisotropie).

Aus diesem Grunde stellt sich z. B. bei dünnen Schichten

von Ammoniumoleat<sup>1)</sup> oder Cholesterylbenzoat gewöhnlich von selbst Pseudoisotropie ein. Besonders auffällig beobachtete ich die Erscheinung bei F M Jaegers Cholesterylcaprinat, D Vorländer bei Anisalamidoazotoluol. Drückt man bei letzterem Präparat, nachdem es pseudoisotrop geworden, mit einer Nadel auf das Deckglaschen, so zeigt sich ein schwarzes Kreuz umgeben von Farbenringen wie bei Spharokristallen, weil rings um den gedruckten Punkt die Blattchen sich schief stellen. In größerer Entfernung folgt ein schwarzer Ring.

In manchen Fällen (z. B. bei Cholesterylcaprinat) gelingt es, das Pseudoisotropwerden durch fremde Zusätze (z. B. Paraazoxyphenetol) zu befördern, wahrscheinlich deshalb, weil dadurch die gegenseitige richtende Wirkung der Moleküle vermindert wird.

Vorländer<sup>2)</sup> hält die pseudoisotropen Massen für normale optisch einachsige Kristalle. Tatsächlich sind sie natürlich durchsichtig, wie solche, da die das Licht zerstreuerenden Grenzen zwischen den einzelnen Kristallindividuen, welche sonst eine kristallinische Flüssigkeit trüb erscheinen lassen, in Wegfall kommen. Als einachsigen Kristall kann man eine solche Masse aber nur bezeichnen, wenn durch Wachstumsversuche nachgewiesen ist, daß sie quadratischen oder hexagonalen Querschnitt anzunehmen sucht, d. h. wenn nicht nur die Hauptachsen der Moleküle parallel sind, sondern auch die Nebenachsen. Da sie sich nach den völlig ungeordneten Glasmolekülen richten, dürfte dies nicht der Fall sein, d. h. eine pseudoisotrope Masse hat unendlich viele durch die Achse gehende Symmetrieebenen und gehört deshalb nicht einem Kristallsystem an. Man kann nicht einmal den

1) Schon früher beobachtete ich die Erscheinung auffällig bei Präparaten von Ammoniumoleat, welche mit Magdalarot dichroitisch gefärbt waren (Ann. d. Phys. 8, 910, 1902) und durch das Pseudoisotropwerden scheinbar den Dichroismus verloren. Durch Verschiebung des Deckglases wurde er wieder hergestellt.

2) D. Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2033, 1908.

Schluß ziehen, die einzelnen Moleküle seien optisch einachsig denn so wie (nach Mallard) durch geeignete Anordnung anisotroper Moleküle ein regularer, nicht doppelbrechender Kristall entstehen kann, läßt sich aus zweiachsigen Teilchen in regelloser Anordnung bei parallelen Hauptachsen eine optisch einachsige Masse zusammengesetzt denken <sup>1)</sup>

R Schenck <sup>2)</sup> berichtet „Wir haben bereits im vorigen Kapitel die klaren kristallinen Flüssigkeiten kennen gelernt und gesehen, wie unter dem Einfluß der Unterlage eine Parallelnichtung aller Moleküle erfolgt Diese Gleichrichtung der Moleküle ist auch von den älteren Substanzen her bereits bekannt und von Lehmann mit dem Namen „Homöotropie“ belegt worden. Diese Homöotropie stellt sich bei einigen der Vorländer'schen Stoffe . ganz spontan ein“ Hier verwechselt Schenck Homöotropie und Pseudoisotropie und übersieht, daß auch bei Cholesterylbenzoat, Ammoniumoleat usw. die Pseudoisotropie, wie längst bekannt, spontan eintritt.

Eine feste Kristallplatte an Stelle der Glasplatte vermag natürlich die Moleküle der flüssigen Kristalle unter geeigneten Umständen parallel zu richten <sup>3)</sup> Besonders auffällig beobachtete ich dies bei blättchenförmigen Kristallen, welche einem Cholesterylpräparat von F. M. Jaeger als Verunreinigung beigemischt waren Diese Kristallblättchen bedeckten sich mit einem homogenen flüssig-kristallinen Überzug

1) Selbstverständlich könnte die regellose Anordnung nach dem bezüglich der „Amorphie“ gesagten nur Bestand haben, soweit Berührung mit dem Glase stattfindet Bei Ablösung von demselben muß, wie auch die erwähnten gelben Flecken des Paraazoxymethylsäureäthylesters beweisen, die pseudoisotrope Masse durch spontane Homöotropie sich in einen wirklichen ein- oder zweiachsigen Kristall verwandeln

2) R Schenck, Jahrb d Radioakt u Elektronik 6, 597, 1910

3) Beispiele siehe O Lehmann, Ann d Phys 19, 410, 1906 Auf flüssige Kristalle von Paraazoxymethylsäureäthylester wirken feste Kristalle von Parachlorchinolin oder Azobenzol orientierend, auf solche von Ammoniumoleat Cholesterinkriställchen

Die Parallelrichtung der Moleküle eines fremden Stoffs ist natürlich dieselbe Wirkung der molekularen Richtkraft, welche sich in vielen Fällen auch bei festen Kristallen geltend macht, z B bei der Umwandlung der tetragonalen Modifikation des Ammoniumnitrats in die monokline

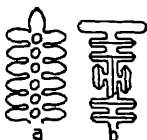


Fig 118

(Fig 118)<sup>1)</sup>, bei der Umwandlung des wasserhaltigen Eisenchlorurs in das wasserärmere beim Erwärmen (Fig 119) oder bei der Rückumwandlung des letzteren beim Abkühlen<sup>2)</sup>, bei der Bildung von Schichtkristallen aus Kalkspath und Natronsalpeter, Glimmer und Jodkalium usw<sup>3)</sup>, ganz besonders aber bei den schon oben (S 48) erwähnten Umwandlungsvorgängen bei Protokatechusaure und Chinondihydroparadikarbonsaureester<sup>4)</sup>

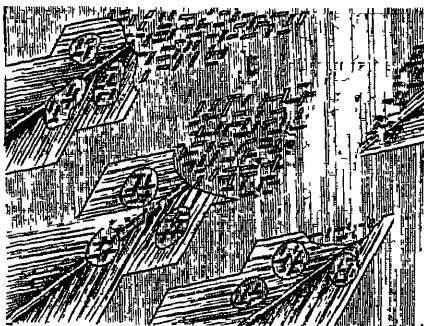


Fig 119

Die Wirkung der Adsorptionskraft zeigt sich auch in einer Änderung der Umwandlungstemperatur. So erklärt sich der bei Abkühlung der Schmelze von Cholesterylbenzoat vor der Trübung auftretende schwache bläuliche Farbenschimmer. Die zuerst

sich ausscheidenden Kristalle der flüssig-kristallinen Modifikation I erscheinen als äußerst dünner, kaum wahr-

1) Siehe O Lehmann, Zeitschr f Krist 1, Taf V, Fig. 10a und b 1877

2) Ibid Taf V, Fig 1 (S 102)

3) Eine Menge von mir selbst beobachteter Fälle dieser Art sind abgebildet in meinem Buch, Flüssige Kristalle, Leipzig, W Engelmann 1904, S 166

4) Vgl O Lehmann, Flüssige Kristalle, Taf 37, 7, 1904; Ann d Phys 16, 160, 1905

nehmbarer Überzug auf dem Glase. Erst bei weiter sinkender Temperatur füllt sich der ganze Zwischenraum zwischen Objektträger und Deckglas mit fließenden Kristallen an.

Bei einer Mischung von 39 Cholesterylcaprinat mit 1 Parazoxyanisol beobachtete ich, wie auch in anderen Fällen, bei langsamer Abkühlung der Schmelze, daß die flüssigen Kristalle sich zuerst an der Oberfläche von Luftblasen ausscheiden, sowie an Baumwollfasern, die wie Kristallisationskerne wirken. Im ersteren Falle unterstützt wohl die Oberflächenspannung die molekulare Richtkraft, im anderen liegt vielleicht eine orientierende Wirkung kristallinischer Mizellen vor.<sup>1)</sup>

1) Über den Einfluß der Adsorptionskraft des Glases auf die Umwandlungstemperatur von Ammoniumnitrat siehe O. Lehmann, Ann d. Phys. **18**, 802, 1905, über solchen Einfluß bei flüssigen Kristallen O. Lehmann, Wied. Ann. **41**, 528, 1890. Möglicherweise handelt es sich nur um Erschwerung der Umwandlung. Zu näherer Untersuchung fehlte mir bisher die Zeit.

Bringt man etwas geschmolzenes Paraazoxyphenetol in einen frisch hergestellten, nicht ganz durchgehenden Spalt einer Glimmerplatte, so bilden sich an der dünnsten Stelle des Spaltes nicht verschieden orientierte Individuen flüssiger Kristalle, sondern die Masse erscheint einheitlich und regelmäßig orientiert gegen die Glimmerplatte, so daß Additionsfarben entstehen, wie beim Auflegen eines Gipskeils.

## XXIII. Flüssige Schicht- und Mischkristalle.

Man kann auch beobachten, daß sich umgekehrt feste Kriställchen (von Cholesterin) in regelmäßiger Stellung in flüssige (Ammoniumoleat-)Kristalle einlagern. Dazu verwendet man eine heiß gesättigte Lösung von Ammoniumoleat und Cholesterin in wäßrigem Alkohol. Die sich ausscheidenden



Fig 120

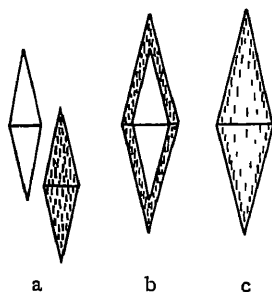


Fig 121

Kristalle haben etwa die Form von Fig 120. Die Strichelchen bedeuten die parallel eingelagerten Blättchen des Cholesterins.

Natürlich erstreckt sich die richtende Kraft der Moleküle flüssiger Kristalle auch auf Moleküle anderer flüssiger Kristalle, bei

solchen können also Schicht- und Mischkristalle einfach durch Zusammenfließen entstehen, wie die Fig 121 a—c andeuten<sup>1)</sup> In Fig a sind die beiden verschiedenartigen flüssigen Kristalle noch getrennt, in Fig b sind sie zusammengeflossen und derjenige mit geringerer Oberflächenspannung hat sich gleichmäßig auf dem andern ausgebreitet, es ist ein Schichtkristall entstanden. Fig c stellt den Fall dar, daß Diffusion stattfindet, die beiden Kristalle also unbeschränkt

<sup>1)</sup> Siehe auch a. a. O. S. 169, ferner weiter unten bei Kristallisationskraft S. 330.



misierbar sind, so daß ein Mischkristall resultiert, welcher anfänglich an der Oberfläche noch vorherrschend aus der einen, im Innern aus der anderen Substanz besteht

Daß sich die fließenden Kristalle von Ammoniumoleat dichroitisch mit Magdalarot färben lassen, wurde bereits oben S 185 erwähnt, ebenso daß sie sich mit den ganz ähnlich aussehenden fließenden Kristallen des Lecithins einheitlich auslöschende Mischkristalle zu bilden vermögen. Genau wie die Mischbarkeit fester Kristalle mit andern Stoffen im allgemeinen eine äußerst beschränkte ist, gilt dies auch für flüssige Kristalle. Die Isomorphie erleichtert aber auch hier die Mischung und die verschiedenen ähnlich zusammengesetzten Oleate, wie Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Methyl-, Dimethyl- und Trimethyleoleat scheinen sich in allen Verhältnissen miteinander mischen zu können, nur wenig dagegen mit Cholesteryleoleat.

Die Diffusion flüssiger Kristalle ist insofern von besonderem Interesse, als das Auftreten der spontanen Homöotropie beweist, daß nicht allein der osmotische Druck (der Bewegungszustand der Moleküle) dabei als treibende Kraft wirkt, sondern auch die molekulare Anziehung, welche von der Theorie des osmotischen Druckes vernachlässigt wird. Daß dies ohne merklichen Fehler möglich ist, beruht, wie schon auf Seite 97 erwähnt, wahrscheinlich darauf, daß die Arbeit der molekularen Anziehungskraft kompensiert wird durch die Arbeit, welche durch Auseinanderdrängen der Moleküle bei der Mischung der beiden Stoffe gegen deren Kohäsion geleistet werden muß<sup>1)</sup>

Nach van 't Hoffs Auffassung der Mischkristalle als fester Lösungen konnte man die Betrachtungen auch auf feste Kristalle übertragen, indem man annimmt, diese unterscheiden sich von den flüssigen nur dadurch, daß die Diffusionsgeschwindigkeit unmerkbar klein ist<sup>2)</sup>. Man

1) Vgl. auch O L e h m a n n, Biolog Zentralbl 28, 488, 1908 und J T r a u b e, Verh d d phys Ges. 10, 880, 1908

2) Die Möglichkeit der Diffusion in flüssigen Kristallen kann z B daran ohne weiteres erkannt werden, daß man in einem flüssig-kristallinischem Gemisch von 7 Cholesterylcaprinat und

konnte also auch bei festen Mischkristallen von der Existenz einer Losungstension und eines osmotischen Druckes sprechen, obschon tatsächlich die Moleküle nicht wandern, die Bewegungsvorgänge vielmehr hin- und hergehende Bewegungen um mittlere Gleichgewichtslagen sind. Jedemfalls gibt es von den flüssigen Mischkristallen stetige Übergänge zu den festen, ob aber Wanderung der Kristallmoleküle zwischen den übrigen gleichartigen Molekülen möglich ist, erscheint fraglich. Fremde Moleküle können allerdings eindiffundieren, ja sie scheinen — wie z. B. Dampfmoleküle — im Innern der Kristalle von selbst zu entstehen, im Widerspruch mit der bisher angenommenen Homogenität der Kristalle (S. 9).

Indem man annimmt, ein fester Kristall enthalte Dampfmoleküle in Lösung, er sei ein Mischkristall aus Molekülen der festen und dampfförmigen Modifikation, wird man erwarten dürfen, ein fremder Zusatz werde das Gleichgewicht zwischen den beiden Molekulararten stören, die Dampftension also erniedrigen, obschon wahrscheinlich auch die Dampfmoleküle nicht (wie bei chemischem Gleichgewicht in einer Flüssigkeit) wandern, sondern sich nur um Gleichgewichtslagen hin- und herbewegen.

Einen Fall dieser Art habe ich in einer Abhandlung von v. Hauer entdeckt. Die betr. Stelle<sup>1)</sup>, welche Herrn v. 't Hoff veranlaßte, die Erscheinung weiter theoretisch zu verwerthen, lautet: „Es wurde bereits früher bemerkt, daß Mischkristalle im allgemeinen schwerer löslich sind als ihre Komponenten, so daß sich beim Zusammen gießen der ge-

3 Paraazoxyanisol bei Verwendung des chemischen Mikroskops für thermische Analyse (S. 250) große feste Kristalle der zweiten Substanz wachsen sieht, welchen notwendigerweise das Material durch Diffusion zuströmt. Man erkennt auch deutlich die Entstehung großer „Höfe“ (Fig. 53, S. 67), da die Umwandlungstemperatur in diesen eine andere ist als in der weiter entfernten übersättigten flüssig-kristallinen Masse.

1) O. Lehmann, Molekularphysik II, 57, 1889.

sättigten Lösungen der letzteren ein Niederschlag von Mischkristallen bildet. Dementsprechend findet auch die Verwitterung von Mischkristallen wesentlich schwieriger statt, als die der Komponenten“<sup>1)</sup> v Hauers eigene Worte sind „Kristalle von unterschwefelsaurem Bleioxyd, die unaufhaltsam verwittern, können hierin verhindert werden, wenn man sie aus einer Lösung entstehen läßt, welcher etwas von den damit isomorphen Verbindungen von Kalk oder Strontian beigemischt wurde. Der ungemein rasch verwitternde Eisenaalaun wird durch eine Beimischung von etwas Tonerdealaun zu seiner Lösung soweit beständig gemacht, daß die Kristalle unter Verschluß gebracht sich unversehrt erhalten. Die ausgezeichnet schonen Kristalle von ameisensaurem Kupferoxyd unterliegen wegen ihrer hochgradigen Verwitterbarkeit einem äußerst raschen Verfall. Selbst unter einem hermetischen Verschluß zerfallen sie zu weißem Pulver. Durch Beimischung von etwas ameisensaurem Baryt oder Strontian, welche in variablen Mengen mit ameisensaurem Kupferoxyd kristallisieren, ohne dessen Kristallgestalt, ja ohne bei untergeordneter quantitativer Beimischung selbst den Habitus der Kristalle im geringsten zu ändern, erhält man letztere ebenfalls so beständig, daß sie unter Verschluß unveränderlich bleiben.“

Die Verminderung des Dampfdruckes ist ganz wie bei Flüssigkeiten der Menge des aufgelosten Stoffes proportional. Durch graphische Darstellung der Dampftensionskurven erkannte v a n 't H o f f, daß, je nachdem der Dampfdruck des festen Lösungsmittels weniger oder mehr durch die Anwesenheit des gelösten Stoffes erniedrigt wird als der des geschmolzenen, Gefrierpunkts erniedrigungen bzw. -erhöhungen zu erwarten sind, was zutrifft.

1) Der Zusatz, daß es sich um eine Verminderung der Dampftension handelt, entsprechend der Verminderung der Lösungstension rührt von mir her. Herrn v a n 't H o f f habe ich auf Wunsch den näheren Literaturnachweis gegeben. Meine Untersuchungen waren also der erste Anlaß zur Behandlung dieser Frage, nicht umgekehrt, wie gewöhnlich angenommen wird.

Auch eine Lösungswarme im Kristallzustande entsprechend der in Flüssigkeiten laßt sich konstatieren.

Da bei festen Körpern die Moleküle um Gleichgewichtslagen, z B die Punkte eines Raumgitters hin- und herirren, wird die größte Geschwindigkeit, welche sie hierbei erreichen, die absolute Temperatur bestimmen, ebenso wie die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung bei Gasmolekülen, und insofern die Dissoziationerscheinungen und entsprechend die Gefrierpunkts- und Siedepunktserscheinungen durch die Verschiedenheit der Temperaturen der einzelnen Moleküle bedingt sind, werden sich ähnliche Verhältnisse, wie bei gemischten Flüssigkeiten an der Kontaktfläche fester Körper erwarten lassen. Es genügt in der Tat<sup>1)</sup>, zwei geeignete feste Körper in Berührung zu bringen, um Erniedrigung ihres Schmelzpunkts zu bewirken.

Unterscheiden sich die Kristalle von amorphen Stoffen dadurch, daß, wie dargelegt (S 119) ihre Moleküle gleichartig sind, während amorphe Stoffe als Gemenge verschiedenartiger Moleküle aufgefaßt werden müssen, so entsteht die Frage, sind die nicht-kristallinen Flüssigkeiten in diesem Sinne ebenfalls als amorph zu betrachten, d h als Mischungen verschiedener Modifikationen? Man kann wohl annehmen, daß dies nicht zutrifft, daß vielmehr hier die Gestaltungskraft und die molekulare Richtkraft wegen genügenden Abstandes der Moleküle oder wegen geringeren Grades von Anisotropie unmerklich werden.

1) O Lehmann, Wied Ann 24, 1, 1885

## XXIV. Kristalltropfen ohne Gestaltungskraft.

Aus Anlaß meiner Publikationen über die fließenden Kristalle von Jodsilber und Cholesterylbenzoat sandte mir Prof L G a t t e r m a n n (am 14 II. 1890) Stoffe zur Untersuchung, bei welchen er ebenfalls trube Schmelzen beobachtet hatte, die als flüssig-kristallinische Massen gedeutet werden konnten das Paraazoxyanisol und das Paraazoxyphenetol Durch Zusatz eines Lösungsmittels (Ol mit Kolophonum) erhielt ich genau kugelförmige Tropfen, die vollkommen durchsichtig waren mit Ausnahme eigentümlicher Schlieren<sup>1)</sup>. Da

1) Es ist durchaus nicht leicht, solche freischwebende Tröpfchen, denn natürlich nur solche können kugelförmig sein, zu erhalten, da sie nur auftreten, wenn das spezifische Gewicht derselben dem der Lösung nahezu gleich ist und Strömungen in der Flüssigkeit vorhanden sind, welche etwaige geringe Ungleichheiten kompensieren Am besten gelangt man zum Ziel, wenn man als Lösungsmittel Methylenjodid mit Zusatz von etwas Chloroform verwendet Um störende Rotation der Tropfen zu hindern, ist notwendig, gleichmäßige Temperaturverteilung herzustellen, was möglich ist bei Verwendung meines chemischen Mikroskops für thermische Analyse (S 250), indem man das Präparat in ein sehr enges, dünnwandiges Kapillarrohr einschmilzt, welches zwischen zwei parallelen Deckgläsern durch eine geeignete mechanische Vorrichtung in Umdrehung um seine Achse gehalten werden kann Es ist dann zugleich möglich, die Kristalltropfen von allen Seiten zu betrachten, wie es bereits die Herren G r i e d e l und F G r a n d j e a n (indes ohne Erfolg) angestrebt haben Man kann auf diese Art leicht kugelrunde Kristalltropfen erhalten, welche etwa  $\frac{1}{6}$  des Gesichtsfelddurchmessers haben oder zylindrische, die Kapillarröhre ausfüllende Säulen kristallinischer Flüssigkeit, in welchen die Moleküle rings um die Achse symmetrisch gruppiert sind Die Figuren 122 b und 123 b, welche nach Tröpfchen gezeichnet sind, die

die truben Schmelzen so leicht flüssig waren, wie Wasser oder Alkohol, kam ich alsbald auf die Vermutung, diese kugelhgen Tropfen mochten flüssige Kristalle sein, die wegen Wirkung der Oberflächenspannung keine polyedrische Form annehmen können, da durch deren Druck parallele Anordnung der Moleküle unmöglich gemacht wird, somit Anisotropie der Expansivkraft, welche polyedrische Form erzeugen konnte, nicht mehr zustande kommen kann. Die Beobachtung der kugelhgen

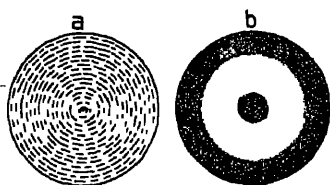


Fig 122

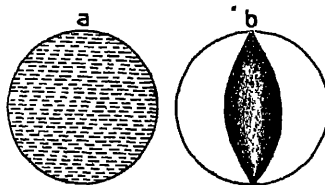


Fig 123

Kristalltropfen im polarisierten Lichte ergibt tatsächlich, daß die Moleküle in konzentrischen Kreisen um eine Achse angeordnet sein müssen. Steht diese Achse senkrecht zur Fläche des Objekttragers, Fig. 122 a, befinden sich die Kristalltropfen in I Hauptlage, wie ich der Kurze wegen zu sagen pflege, so erscheinen sie bei Betrachtung in gewöhnlichem Licht, wie Fig 122 b, d h durchaus klar, doch im Zentrum einen grauen Kern mit verwaschener Umgrenzung enthaltend. In der II Hauptlage (Fig 123 a), d h in

etwas schwerer wie die umgebende Lösung waren und sich infolgedessen auf dem Objektträger als flache Tropfen abgesetzt hatten, geben kein ganz richtiges Bild, da mit der Abflachung der Tropfen eine beträchtliche Strukturstörung verbunden ist, nämlich bei weitgehender Abflachung ähnlich Fig 132, für minder starke ähnlich den in Kapitel XXX zu besprechenden konischen Molekularanordnungen. Wachst ein stark abgeplatteter Tropfen, welcher wie Fig 123 b erscheint, so nimmt er mit zunehmender Dicke unter Auftreten unsymmetrischer Zwischenformen (s. Flüssige Kristalle S 64, Fig 106—112) allmählich die Form Fig 122 b an, wie wenn er sich aus der zweiten in die erste Hauptlage gedreht hatte. Das Auftreten der Schlieren erklärt sich dann durch die Störung der Molekularstruktur, so wie dies in Kapitel XXX näher ausgeführt ist.

der um  $90^\circ$  verdrehten Stellung scheinen sie (Fig 123b) eine durchsichtige bis an den Rand reichende Spindel einzuschließen, deren Konturen ebenfalls verwaschen grau erscheinen, während die Mitte klar ist. Fig 124 zeigt eine Photographie nach der Natur. Daß diese Schlieren nur optische Täuschungen infolge der Lichtbrechung sind, nicht etwa auf Trübung durch suspendierte Körperchen beruhen, kann man leicht erkennen, wenn man versucht, sie auf mechanischem Wege zu entfernen, was natürlich ganz unmöglich ist. Zur Herstellung guter Demonstrationspräparate empfiehlt sich Mischung folgender Gewichtsteile: Paraazoxyanisol 63,8, Paraazoxyphenetol 25,5, Paraazophenetol 6,3, Kolophonium 2,5, Olivenöl 1,9, oder Paraazoxyphenetol 88, Methylenjodid 11, Kolophonium 1. Die zweite Hauptlage der Tropfen herrscht vor, bei größerem Gehalt an Paraazoxyanisol.

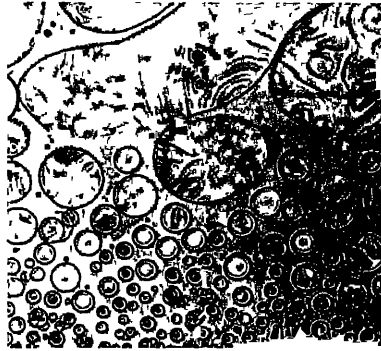


Fig 124

Der Zusatz von Kolophonium ist nötig, um die Adhäsion an das Glas zu vermindern, doch muß man um Störungen zu vermeiden, davon möglichst wenig nehmen. Größerer Zusatz von Kolophonium vermindert die Größe der Individuen und bringt spiralförmige Verdrehung der Struktur (Fig 125, 126) sowie zusammengesetzte Tropfen hervor, ähnlich wie auch bei festen Kristallen die Ausbildung gestört, z. B. durch Zusatz von Kolophonium bei Benzoin die Ausbildung von Spharokristallen begünstigt wird.



Fig 125

Sehr auffällig kommt die spiralförmige Verdrehung der Struktur zum Ausdruck, wenn man das Präparat gleichzeitig von

unten heizt und von oben kühlt. Alle Tropfen in II Hauptlage rotieren dann entgegengesetzt der Bewegung des Uhrzeigers. Die Rotation ist um so rascher, je größer die Temperatur-Differenz und je größer der Gehalt an Kolophonium sowie an Paraazoxyphenetol. Ursache der Rotation ist vermutlich das Bestreben zur Herstellung der Polyederform beim Wachstum, welche durch die Oberflächenspannung verhindert wird, so daß oberflächliche Strömungen entstehen



Fig 126

müssen, die wegen der spiralförmigen Struktur die Rotation hervorbringen

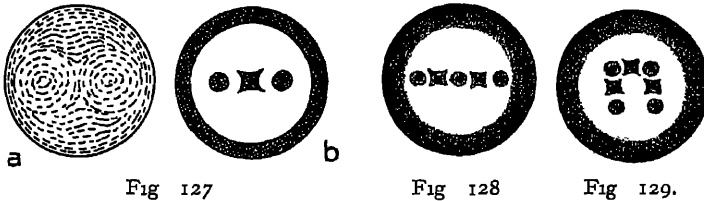
Beim Zusammenfließen von zwei Tropfen entsteht häufig<sup>1)</sup> nicht einfach eine gerade Grenze, wie beim Zusammenfließen eines roten und eines grünen Öltropfens, sondern der Punkt, an welchen die Tropfen in Berührung gekommen sind, bleibt als ausgezeichneter Punkt bestehen, indem sich dort eine lemniskatenartige Molekularanordnung herstellt (Fig 127 a). Ein solcher Punkt erscheint im Gegensatz zu den von rundem Hof umgebenen Symmetriepunkten mit einem viereckigen Hof umgeben (Fig 127 b). Bei Aggregaten vieler Tropfen ist

1) Besonders wenn sie auf Glasflächen aufliegen



naturgemäß die Zahl der Punkte mit viereckigem Hof immer um eins kleiner als die mit rundem Hof. Fig 128 zeigt ein Aggregat von drei Tropfen in symmetrischer Anordnung, Fig. 129 ein unsymmetrisches

Überläßt man ein Aggregat von Kristalltropfen längere Zeit bei konstanter Temperatur sich selbst, so verschwinden immer mehr der vorhandenen Punkte, und zwar in der Weise, daß je zwei runde Punkte mit dem dazwischen befindlichen viereckigen zu einem Punkt verschmelzen, ein Aggregat hat also auch hier das Streben und die Fähigkeit, trotz der entgegenstehenden Hindernisse (Reibungen an Glasflächen, Einmischung



fremder Moleküle usw.), wenn auch nur sehr langsam und nur bis zu einem gewissen Grade, sich in eine homogene Masse zu verwandeln (spontane Homootropie)

Erzwungene Homootropie ist bei diesen leichtflüssigen Kristallen nicht zu beobachten, weil jede Veränderung der Struktur, die durch Zwang hervorgerufen wird, sofort durch Wirkung der Oberflächenspannung oder der Adsorptionskraft des Glases wieder rückgängig gemacht wird.

Im polarisierten Lichte zeigen die Tropfen deutlichen Dichroismus (weiß-gelb), namentlich wenn sie noch mehr Paraazoxyphenetol und Paraazophenetol (wie oben angegeben) enthalten.

Ist die Lichtquelle gelblich, so schaltet man zweckmäßig ein hellblaues Glas in den Strahlengang ein. In der ersten Hauptlage erscheint der Tropfen in zwei weiße und zwei gelbe Sektoren geteilt, erstere mit blassen Konturen und schwacher Schattierung, letztere scharf hervortretend und mit tief

schwarzen Randern (Fig 130) In der zweiten Hauptlage bleibt der ganze Tropfen weiß oder gelb, je nach der Lage der Schwingungsrichtung des Lichtes zur Symmetrieachse Bei gekreuzten Nikols sind im ersten Fall bei genügender Dicke des Tropfens die weißen und gelben Felder durch ein schwarzes Kreuz getrennt (Fig 131), im anderen Fall wird der ganze



Fig 130



Fig 131

Tropfen hell oder dunkel Man kann auch hieraus schließen, daß sich die Moleküle wie (dichroistische) Kriställchen verhalten, die in konzentrischen Kreisen um die Symmetrieachse angeordnet sind.

Vollig ungestört entwickelt sich diese Struktur natürlich nur, wenn der Kristalltropfen frei schwebt, also z B bei einem relativ dicken mikroskopischen Präparat, bei welchem Öl mit einer Spur Kolophonium (um Adhasion an das Glas zu hindern) als Lösungsmittel dient Bei dünnen Präparaten, d h

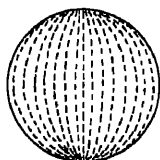
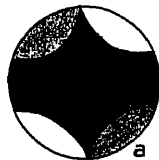
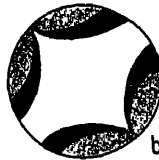


Fig 132



a



b

Fig 133

wenn der Tropfen zwischen Objektträger und Deckglas zu dünner Schicht gepreßt ist, so daß nicht mehr weiße und gelbe Felder auftreten, sondern die der Schichtdicke entsprechenden Interferenzfarben, sind Tropfen in erster Hauptlage nur selten zu sehen, die Struktur nähert sich vielmehr der zweiten Hauptlage, doch mit dem wesentlichen Unterschied, daß nicht der ganze Tropfen hell und dunkel wird, sondern die Molekularrichtungen gegen zwei Pole am Rande konvergieren (Fig 132), so daß je nach der Lage derselben gegen die Nikol-

diagonalen ein schwarzes Kreuz mit einem breiten Balken oder zwei Paare hyperbelartiger schwarzer Streifen auf glanzendfarbigem Grunde auftreten (Fig 133 a—b)

Eine zur Demonstration dieser Erscheinungen geeignete Mischung ist Paraazoxyanisol 97,0, Azobenzol 0,77, Olivenöl 0,77 und Kolophonum 1,55 Man darf nur sehr wenig Substanz nehmen, so daß dieselbe bei möglichst starkem Anpressen des Deckglases den kapillaren Raum eben ausfüllt Bei zu

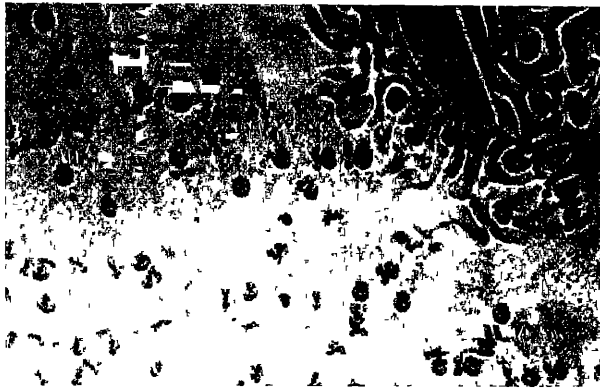


Fig 134

starkem Zusatz von Kolophonum tritt die spiralförmige Verdrehung der Struktur storend hervor, insofern die dunkeln Streifen bei gekreuzten Nikols nicht mehr schwarz, sondern nur grau erscheinen und erst bei passender Drehung des Analysators ihre volle Stärke erlangen, wobei dann aber umgekehrt das Gesichtsfeld nicht mehr schwarz, sondern nur grau erscheint Bei Verwendung von Paraazoxyanisol (oder -phenetol oder Mischung beider) mit Öl allein tritt diese storende Drehung der Polarisationssebene nicht auf, die Adhäsion an das Glas ist dann aber so stark, daß die Struktur der Tropfen eine ganz andere, nicht mehr durch die Oberflächenspannung, sondern durch die (wie bei Hauchbildern hervortretende) Beschaffenheit der Glasoberfläche bedingt wird

Eine Mischung, welche in dünner Schicht die Drehung der Polarisationssebene besonders auffällig hervortreten laßt, ist folgende Paraazoxyphenetol 67,5, Paraazoxyanisol 29,0, Kolophonum 3,5 Aggregate zahlreicher Tropfen, bei

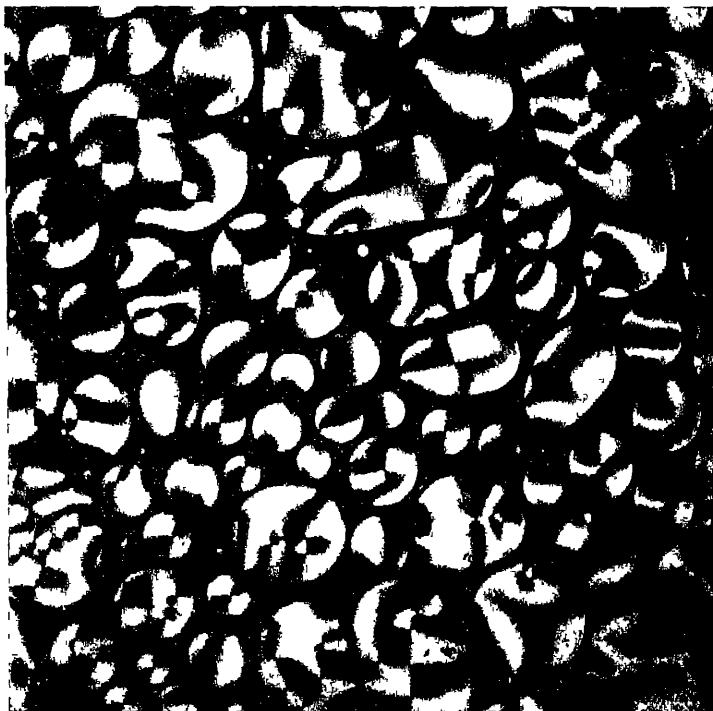


Fig 135a.

welchen Adhäsion am Glase oder fremde Beimischung Herstellung einheitlicher Struktur verhindert, zeigen im natürlichen Licht dunkle Punkte (Fig 134), im polarisierten weiße und gelbe Felder (Fig 135 a), zwischen gekreuzten Nikols schwarze Streifen, wie die Fig 135 b und 135 c darstellen <sup>1)</sup>.

1) Gut ist auch Paraazoxyphenetol mit Methylenjodid und Kolophonum Die Tropfen sind immer mehr oder weniger flach Bei



Fig 135 b



Fig 135 c.

Die Grenzen der einzelnen Individuen bei einem Aggregat von Kristalltropfen zu erkennen, bietet erhebliche Schwierigkeit, insofern infolge Mangels der Gestaltungskraft die Molekularrichtungen an den Berührungsflächen immer parallel sind, somit selbst im polarisierten Licht keine Unstetigkeit hervortritt. Ein einfaches Mittel zur Erkennung bietet aber die ungleichmäßige Erwärmung, indem man das Präparat von unten



Fig 136

heizt und gleichzeitig von oben durch einen Luftstrom kühlt. Das bereits besprochene Rotationsbestreben erzeugt dann eine Störung der Molekularstruktur an der Grenze, derart, daß die Grenzlinien als Schlieren scharf hervortreten, wie Fig 136 zeigt. Im polarisierten Licht erscheinen die weißen und gelben Felder bei dieser Strukturstörung gefaltet, ebenso die schwarzen Streifen zwischen gekreuzten Nikols<sup>1)</sup>

allen dichroitischen Tropfen beobachtet man die in Kapitel XXX näher erorterte eigentümliche Erscheinung, daß die weißen und gelben Felder verschiedene Lage haben, je nachdem man das Nicolsche Prisma über oder unter dem Präparat einschaltet.

1) O. Lehmann, Ann d. Phys. 2, 649, 1900 u. Flüssige Kristalle 1904, Taf. 19, 20 u. 21.

Aus einem Gemenge von Methoxyzimtsäure mit wenig Anisaldazin und etwas Kolophonium können Kristalltropfen entstehen, welche anfanglich gleichmäßige Interferenzfarbe, z. B. Rot oder Grün zeigen, dann plötzlich weiß und schließlich schwarz werden, oder auch alle drei Zustände zugleich aufweisen. Das Weißwerden ist dadurch bedingt, daß infolge sich ändernder Zusammensetzung der Kristalltropfen durch Mischung der beiden Stoffe erst an der einen Grenzfläche gegen Glas die Masse pseudoisotrop wird, die Gangunterschiede somit auf die Hälfte herabsinken, sodann auch an der anderen, wodurch dieselben ganz verschwinden <sup>1)</sup>.

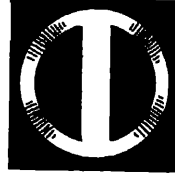


Fig. 137

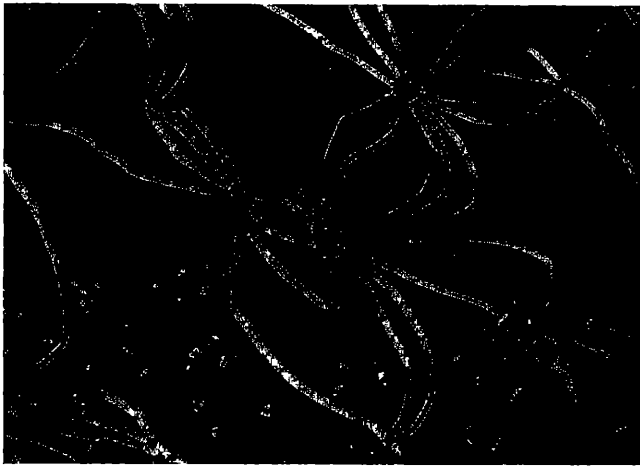


Fig. 138

Durch Beimischung von Paraazoxyzimtsäureäthylester zu Paraazoxyphenetol kann die molekulare Richtkraft des letzteren so beeinträchtigt werden, daß die Tropfen bis auf den Rand

<sup>1)</sup> O L e h m a n n, Ann d Phys 16, 160, 1905

(bzw. bis auf die Grenzlinien bei Aggregaten) pseudoisotrop werden (Fig 137)<sup>1)</sup>.

Sehr interessante derartige pseudoisotrope Massen mit eigentümlich geformten „oligen Streifen“, welche die Grenzen der einzelnen pseudoisotropen Individuen darstellen (insofern



Fig 139

dort durch Ausscheidung einer oligen isotropen Flüssigkeit die Berührung mit dem Glas aufgehoben ist), erhält man bei längerem Erhitzen eines Gemenges von gleichviel Dibenzalbenzidin und Äthoxybenzalazin mit Kolophonum Fig 138 zeigt ein solches Präparat zwischen gekreuzten Nicols, Fig. 139 ein anderes mit vielen oligen Streifen im polarisierten Licht

1) O L e h m a n n, Ann d Phys 21, 190, 1906.



ohne Analysator, wobei natürlich die oligen Streifen infolge ihres Dichroismus je nach ihrer Richtung weiß oder gelb erscheinen

Waren die pseudoisotropen Massen, in welchen man übrigens feste Partikelchen ohne Störung der optischen Eigenschaften herumschwimmen sehen kann, einfach optisch einachsige Kristallplatten, senkrecht zur Achse<sup>1)</sup>, so mußte ihre Doppelbrechung eben so groß sein wie die des doppelbrechenden Randes. Dies ist nach G. Friedel und F. Grandjean<sup>2)</sup> nicht der Fall, somit muß in Übereinstimmung mit meiner Auffassung (S. 200) eine ungeordnete Verdrehung der Moleküle hinsichtlich der Stellung der Nebenachsen stattfinden, wodurch sich die Gangunterschiede der Strahlen kompensieren

1) Wie Vorländer, Zetschr. f. phys. Chem. 61, 169, 1907, glaubt

2) G. Friedel et F. Grandjean, Bull. soc. min. 33, mai—juin, 1910. Die Verf. glauben (bei reinem Paraazoxyphenetol) beobachtet zu haben, daß die Kernpunkte durch eine gewöhnlich unsichtbare Grenzfläche verbunden sind, welche aber bei seitlicher Beleuchtung infolge von Totalreflexion stark glänzend erscheint. Ich habe bei Anwendung des in Anm. 1, S. 209 beschriebenen vollkommenen Apparates auch bei seitlicher Beleuchtung nichts von solchen Trennungsflächen sehen können und halte deshalb die Ansicht der Verf., die Kristalltropfen beständen aus zwei verschiedenartigen Flüssigkeiten und stellten eine ganz neue Erscheinung dar, die mit Kristallisation gar nicht verwandt ist, für unrichtig.

## XXV. Physikalisch homogene kristalline Flüssigkeiten.

Laßt man reines Paraazoxyanisol zwischen reinen Glasplatten erstarren und erwärmt wieder bis zum Auftreten der flüssig-kristallinen Modifikation zwischen gekreuzten Nicols, so bleibt scheinbar die frühere Felderteilung (Fig 138) erhalten, man erhält nämlich, da noch feste Moleküle den Glasplatten anhaften, flüssige Kristalle mit parallelen Molekülen von ähnlicher Struktur wie die festen Kristalle<sup>1)</sup> Daß die Masse flüssig ist, kann man leicht erkennen, wenn man die Glasplatten (Deckglas- und Objektträger) gegeneinander verschiebt<sup>2)</sup> Es tritt dann eine Verschie-

1) Der Versuch (O L Wied Ann 41, 529, 1890) laßt nicht nur die erhaltende Wirkung der Adsorptionskraft auf die über Schmelztemperatur erhitzte feste Modifikation erkennen, sondern auch die Unfähigkeit sehr dünner Molekularschichten fester Substanz, die Kristallisation einzuleiten (vgl W Ostwald, Zeitschr f phys Chem 34, 496, 1900 und H u l e t t, ibid 37, 385, 1901), insofern Überkühlung der flüssig-kristallinen Modifikation möglich ist, trotz der am Glase haftenden dünnen Schicht fester Substanz

2) Am bequemsten verwendet man als Deckglas eine plan-konvexe Linse, wie bei Erzeugung der Newtonschen Ringe und dreht den Objektstisch ruckweise Die Substanzmenge darf nur gering sein Natürlich bleibt bei dieser Verschiebung die Struktur nur da ungeändert, wo sich gleichartige Felder überdecken An Stellen, wo Überdeckung benachbarter Felder eintritt, bleibt die parallele Lagerung der Moleküle nicht bestehen (Fig 141 ist nicht ganz korrekt), was sich dadurch geltend macht, daß diese Partien nicht mehr bei gekreuzten, sondern bei mehr oder weniger gegeneinander verdrehten Nicols auslöschen, ganz wie die auf S 216 besprochenen (Drehung der Polarisationsebene zeigenden) Kristalltropfen Die Drehung ist dabei für alle Farben dieselbe Bei dickeren Schichten reicht die von den Glasplatten ausgehende orientierende Kraft nicht aus, alle Moleküle parallel

bung der Felder ein, wie Fig 140 u 141 andeuten, da sich die Moleküle nach den an den Glasplatten haftenden richten

Selbst wenn man bis zur Umwandlung in die isotrope Schmelze erhitzt, treten beim Abkühlen die gleichen Felder wieder auf, falls die Umwandlungstemperatur nicht zu weit überschritten wurde. Die Adsorptionskraft des Glases schützt also die unmittelbar anliegende Molekulschicht gegen Umwandlung

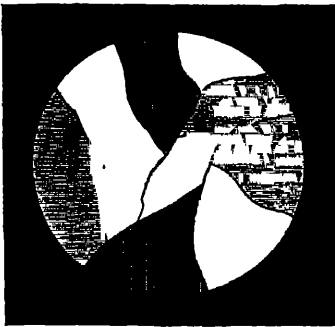


Fig 140

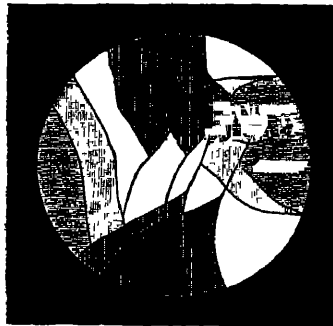


Fig 141

An den homogenen flüssigen Kristallen konnte man (z. B. durch Untersuchung im konvergenten Licht, welches allerdings durch die geringe Dicke der Schicht erschwert ist) Anhaltspunkte über das System, welchem die Kristalle einzureihen sind, erhalten<sup>1)</sup> So habe ich, um ein Beispiel zu geben, darauf hingewiesen, daß die flüssigen Kristalle des Paraazoxyphenetols wahrscheinlich der sphenoidischen Klasse

zu richten, man beobachtet deshalb hier, schon ohne Verschiebung des Deckglases, Auslöschung bei verschiedenartiger Stellung des Nicols. Homogene Kristalle entstehen also nur bei genügend dünnen Schichten.

1) Vielleicht wäre es möglich, in frisch gespaltenem Glimmer (s. Anm. 1, S. 203) mehrere gleichorientierte Schichten über einander zu erhalten, um konvergenten Licht zu untersuchen, ähnlich wie dies bei Gesteinsdünnschliffen geschieht und auf solchem Wege festzustellen, ob dieselben optisch ein- oder zweiachsig sind.

des monoklinen Kristallsystems angehört (Achsenschiefe  $60^\circ$ , Schiefe der Indikatrix  $45^\circ$ )<sup>1)</sup>

Merkwürdigerweise sagt R. Schenck<sup>2)</sup> „Er (Lehmann) hatte sich auch bereits die Frage vorgelegt, in welches Kristallsystem die flüssigen Kristalle einzuordnen sein wurden und war zu dem Schluß gekommen, daß es sich um einachsige Kristalle handle. Auch die neuen Substanzen Vorlanders haben sich sämtlich als einachsig im kristallinisch-flüssigen Gebiete erwiesen.“

Benutzt man als Deckglas eine plankonvexe Linse, die konvexe Seite nach unten gerichtet, so erscheint natürlich

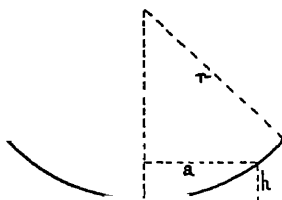


Fig. 142

zwischen gekreuzten Nikols das Zentrum des Präparates dunkel, weil dort die Dicke der flüssig-kristallinen Schicht Null ist. Dann schließen sich ringförmige farbige Zonen an, eine graue, gelbe, rote usw., wie bei den Newtonschen Ringen,

vorausgesetzt, daß nicht zufällig die Auslöschungsrichtungen den Nikoldiagonalen parallel sind.

Um ganz gleichförmige Farbenringe zu erhalten, hat man nur nötig, die Linse mehrmals unter  $45^\circ$  gegen die Nikoldiagonalen auf dem Objektträger hin- und herzuschieben. Die am Glase haftenden Moleküle werden dadurch, ähnlich wie die Moleküle des Ammoniumoleats, wie oben besprochen wurde, parallel den Zug- und Druckrichtungen gerichtet — man kann auch hier von erzwungener Homöotropie sprechen — und nach diesen richten sich dann die übrigen. Die Masse verhält sich also nun wie ein homogener Kristall von konkav-linsenförmiger Form, dessen Auslöschungsrichtungen unter  $45^\circ$  gegen die Nikoldiagonalen liegen. Sie hat die Form eines Ringkeils.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2, 671, 696, 1900.

2) R. Schenck, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 6, 597, 1910.

dessen Dicke  $h$  in der Entfernung  $a$  vom Zentrum (Fig. 142) annähernd  $= a^2/2r$  ist

Für die Differenz der beiden Brechungsquotienten ergibt sich also

$$n_1 - n_2 = \lambda \cdot 2r/a^2 = \text{Const}/a_1^2,$$

wenn  $a_1$  den mit einem beliebig geteilten Okularmikrometer gemessenen Abstand vom Zentrum bedeutet an der Stelle, wo zum erstenmal das „empfindliche“ Violett auftritt, welches der Ausloschung des gelben Lichtes von  $\lambda = 0,000755$  mm entspricht. Hiernach läßt sich durch eine einfache Messung die Doppelbrechung  $n_1 - n_2$  der flüssigen Kristalle ermitteln. Die Konstante wird bestimmt, indem man diesen Ringdurchmesser bei einer Substanz von bekannter Doppelbrechung ermittelt (z. B. bei Benzil). Man bringt ein Kornchen derselben auf den Objektträger, schmilzt, deckt die Linse (eventuell ein Uhrglaschen kleinster Art) darauf, erwärmt nochmals zum Schmelzen, läßt nun erstarren und mißt den Ringdurchmesser.

Auf diesem Wege wurde gefunden für

flüssig-kristallinisches Azoxyphenetol  $n_1 - n_2 = 0,33$ ,

fest-kristallinisches Azoxyphenetol  $n_1 - n_2 = 0,55$

Die Doppelbrechung des ersteren beträgt also  $3/5$  von der des festen. Ferner fand sich für

fließend - kristallinischen Azoxybenzoesäureäthylester

$$n_1 - n_2 = 0,33,$$

für fest - kristallinischen Azoxybenzoesäureäthylester

$$n_1 - n_2 = 0,058$$

Hier ist also die Doppelbrechung der fließend-kristallinischen Modifikation 5,7 mal so groß wie die der festen.

Die Methode ist so einfach, daß jeder, der die nötigen Präparate und ein geeignetes Mikroskop mit etwa 55 facher Vergrößerung besitzt, sie ohne alle Umstände sofort ausführen kann, auch eignet sie sich für Projektion<sup>1)</sup>. Die Durchmesser

1) Genauere Bestimmungen der Brechungsquotienten haben Dorn u. Lohmann (Ann d. Phys. 29, 562, 1909) ausgeführt

der verschiedenen violetten Ringe bzw der Grenzen zwischen Rot und Grün bei den Ringen höherer Ordnung verhalten sich, wie es nach obiger Betrachtung sein muß, wie

$$1 \sqrt{2} \sqrt{3} \sqrt{4} \dots$$

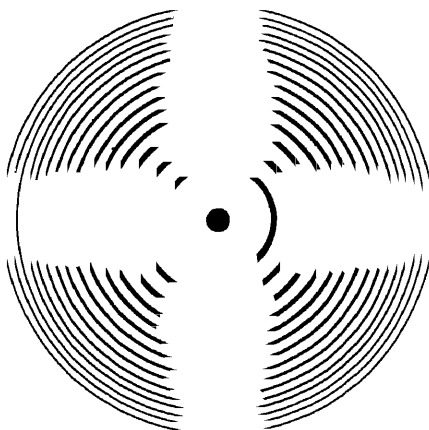


Fig 143

Sie sind in Fig 143 schematisch dargestellt, derart, daß die Dicke der Striche der Sättigung der Farben entspricht

Hat man die flüssig - kristallinische Masse nicht durch Hin- und Herschieben der Linse homogen

gemacht, so sind die Ringe weniger regelmäßig. Ebenso wie bei festen Kristallen zeigen sich „Verwerfungen“, d h plötz-

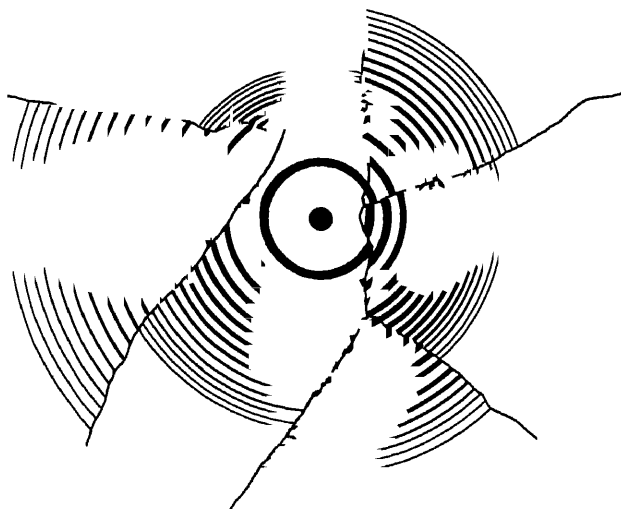


Fig 144

liche Vergrößerungen oder Verkleinerungen des Ringdurchmessers je nach der Stellung der Kristalle zur Glasfläche (Fig 144). Beispielsweise wurde einem optisch einachsigen Kristall, dessen Achse nahe senkrecht zur Glasfläche steht, ein außerordentlich großer Ringdurchmesser entsprechen. Bei den Ablesungen muß man also stets den kleinsten Ringdurchmesser wahlen, da unter der „Doppelbrechung“ die größte Differenz der Brechungsexponenten verstanden wird.

Man muß natürlich darauf achten, daß keine Verdrehung der Linse gegen den Objektträger, etwa infolge von ruckweisem Drehen des Objektisches, eintritt. Wie bereits auf S 222, Anm 1 bemerkt wurde, kann nämlich dann Drehung der Polarisationssebene eintreten, derart, daß Auslöschung nicht mehr bei Kreuzung der Nicols erfolgt, sondern bei anderer Stellung derselben.

## XXVI. Künstliche Drehung der Polarisationsebene.

Bereits bei meinen ersten Untersuchungen an pseudo-isotrop gewordenem Cholesterylbenzoat beobachtete ich eine außerordentlich starke, wechselnde Drehung der Polarisations-ebene<sup>1)</sup>, welche ich gemäß den bekannten Beobachtungen von E Reusch<sup>2)</sup> und gemäß der Theorie von E Mallard, mit welcher ich mich einige Jahre zuvor näher beschäftigt hatte<sup>3)</sup>, durch Übereinanderschichtung doppelbrechender Kristallamellen zu deuten suchte, da ich damals die Masse, schon wegen der Ähnlichkeit mit Ammoniumoleatniederschlagen, (ebenso wie Reinitzer) für ein breiartiges Aggregat solcher Kriställchen und einer isotropen Flüssigkeit hielt. Nach Entdeckung der Homogenität und flüssig-kristallinischen Natur der Masse änderte sich hieran nur so viel, daß an Stelle der übereinandergeschichteten Kristallamellen Moleküle traten (Vgl S 173)

Quantitative Untersuchung ermöglicht meine eben besprochene Farbenring-Beobachtung<sup>4)</sup>. Fügt man nämlich zu dem untersuchten Präparat von Azoxyphenetol eine Spur Kolophonium und bewirkt durch Erhitzen und Hin- und Herbewegen der als Deckglas dienenden Linse eine gründliche Mischung, so erscheint das Ringsystem vollständig geändert. In der Mitte des Gesichtsfeldes tritt ein

1) O Lehmann, Molekularphysik 2, 590, 1889

2) E Reusch, Pogg Ann 138, 628, 1869

3) E Mallard, Ref v O Lehmann, Zeitschr f Krist 6, 612, 1882, ferner H Poincaré, Théorie math de la lumière 2, 275, 1882.

4) O Lehmann, Ann d Phys 18, 808, 1905



scharf begrenzter runder, nicht ganz regelmäßiger schwarzer Fleck auf, dadurch bedingt, daß sich die mit den flüssigen Kristallen nicht mischbare Lösung in den sehr engen Kapillarraum im Zentrum hineinzieht, weil sie das Glas benetzt, während die sich zu Tropfen abrundende flüssig-kristallinische Masse durch Kapillardepression dort verdrängt wird, so daß der Analysator das vom Polarisator kommende Licht völlig auslöscht.

Die nun folgenden Farbenringe sind wegen der Drehung der Polarisationssebene anders gefarbt als die normalen ohne Drehung der Polarisationssebene und treten wegen der rasch zunehmenden Dicke des Präparats (Farben höherer Ordnung) nur blaß und in geringer Zahl hervor. Auf sie folgt dann eine regelmäßige Serie heller und dunkler Zonen, die in ganz anderer Weise zustande kommen

Man denke sich das Präparat bestehend aus sehr vielen getrennten Kristalltropfen in erster Hauptlage, d. h. in solcher Stellung, daß die Moleküle symmetrisch um den Mittelpunkt gruppiert erscheinen. Diese Tropfen müssen zwischen gekreuzten Nikols ein schwarzes Kreuz zeigen und hell auf dunklem Hintergrund hervortreten, da die Lösung zwischen ihnen nicht doppelbrechend ist.

Ein Tropfen nahe dem schwarzen Zentrum des Gesichtsfeldes wird infolge davon, daß er in den engen Zwischenraum zu einer sehr dünnen Scheibe zusammengepreßt ist, in welcher die übereinanderliegenden Moleküle annähernd dieselbe Lage haben, das schwarze Kreuz sehr intensiv zeigen. Ebenso alle anderen in gleicher Entfernung. Anders verhalten sich weiter abstehende, mit größerer Dicke, bei welchen die Moleküle in den übereinanderliegenden Schichten gegeneinander verdreht sind. Aus gleichen Gründen, wie bei verdreht übereinandergeschichteten Glimmerblattchen, tritt Drehung der Polarisationssebene ein, und falls diese gerade  $90^\circ$  beträgt, muß selbstverständlich das schwarze Kreuz verschwinden, da das an den betreffenden Stellen durch den Kristalltropfen hindurchgehende Licht durch den Analysator nicht mehr ausgelöscht wird.

In den zwischenliegenden Quadranten bleibt die Helligkeit erhalten, insofern dort die Schwingungsrichtungen in der Mitte um  $45^\circ$  gegen den Analysator verdreht sind, woran sich nichts ändert, wenn sie weiter um  $90^\circ$  gedreht werden. Der aus Tropfen mit schwarzem Kreuz bestehende Ring wird also (unter Zwischenfugung von Übergangen) umgeben sein von einer Zone von Tropfen, welche kein schwarzes Kreuz zeigen. Auf diese folgt dann, wieder unter Vermittelung von Übergangserscheinungen, eine zweite Ringzone von Tropfen mit schwarzem Kreuz, da, wo die Drehung der Polarisationssebene  $180^\circ$  beträgt, sodann folgt wieder eine helle Zone bei  $270^\circ$  Drehung, eine dunkle bei  $360^\circ$  usw.

Sind die Kristalltropfen nicht durch Lösungsmittel voneinander getrennt, sondern bilden sie eine zusammenhängende Masse, so sind es die den Kreuzen entsprechenden Buschel und Bänder, die abwechselnd je nach dem Abstand vom Zentrum dunkel auf hellem Grund hervortreten oder nur blaß, eventuell gefarbt, falls sie nicht ganzlich verschwinden. Völlig schwarz werden sie natürlich bei größerer Dicke nicht, da, wenn auch für eine Farbe die Drehung  $180^\circ$  beträgt, dies für eine andere nicht zutrifft. Aber ähnlich wie sich die zahlreichen nicht ausgelöschten Farben in den zwischenliegenden Gebieten zu dem Weiß höherer Ordnung vereinigen, so daß daselbst das Präparat in seiner natürlichen Farbe erscheint (abgesehen vom Dichroismus), so bilden hier die zahlreichen ausgelöschten Farben ein Grau höherer Ordnung, welches sich um so mehr dem Weiß nähert, je größer die Dicke des Präparates. In größerer Entfernung vom Zentrum müssen also die dunkeln Ringe allmählich verblassen und verschwinden, um so mehr als helle und dunkle Ringe sich immer näher rücken, so daß sie schließlich nicht mehr unterschieden werden können.

Dreht man den Polarisator im Sinne des Uhrzeigers, so tritt Erweiterung aller Ringe ein, bei entgegengesetzter Drehung Verengung.

Auch bei Anwendung des Polarisators allein zeigen sich

Ringe (gelbe und weiße) infolge des Dichroismus der Substanz, d. h. Drehung der Richtung stärkster Absorption. Dabei ist nicht gleichgültig, ob sich das Nicol unter oder über dem Präparat befindet (vgl. Kap. XXX u. XL)

Nach Vorländer<sup>1)</sup> und Schenck<sup>2)</sup>, welchen meine Untersuchungen über die künstliche Drehung der Polarisations-ebene bei flüssigen Kristallen und deren Beeinflussung durch fremde Zusätze<sup>3)</sup> nicht bekannt geworden zu sein scheinen, halten die Drehung für eine natürliche. So schreibt Schenck (a. a. O. S. 606). „Durch Einführung optisch-aktiver Gruppen in das Molekül kann man sich sehr stark zirkularpolarisierende flüssige Kristalle verschaffen, welche in bezug auf die Größe des Drehungswinkels alles bisher Bekannte weit hinter sich lassen. Hierher gehören die von Vorländer dargestellten optisch-aktiven Amylester der Anisalaminozimtsäure . . . Über doppelt so groß ist das spez. Drehungsvermögen beim Cyanbenzalaminoakt-amylester, wo Vorländer und Huth einen Wert von + 12000° bis 13000°, für die Plattendicke von 1 mm, also 33 bis 36 volle Schraubenwindungen beobachteten“. . . „In der amorphen Schmelze oder in Lösung zeigen alle diese Stoffe, welche in der kristallinisch-flüssigen Phase ein so eminentes Drehungsvermögen besitzen, höchstens eine schwache Rechtsdrehung. Die starke Drehung der anisotropen Schmelzen hängt also mit der Kristallstruktur zusammen.“

1) D. Vorländer, u. H. Hauswaldt, Abh. d. K. Leop. Car. Akad. 90, III, 1909

2) R. Schenck, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 6, 606, 1910.

3) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2, 668, 670, 684, 1900

## XXVII. Knickung und Zwillingsbildung.

Die bereits oben S 184 erwähnte „Knickung“ flüssiger Kristalle, welche etwa der „künstlichen Zwillingsbildung“<sup>1)</sup> bei festen Kristallen entspricht, zeigt ganz besonders deutlich den Unterschied einer kristallinischen und einer gewöhnlichen Flüssigkeit. Bei einer amorphen Flüssigkeit kann von einer solchen Knickung selbstverständlich keine Rede sein, wohl aber bei einer isotrop-(regular-)kristallinischen.

Die erste Beobachtung, allerdings noch ohne Erkenntnis des Wesens der Erscheinung, machte ich bei den oigen Streifen in dem pseudoisotropen Cholesterylbenzoat<sup>2)</sup>, etwas später gelang mir die Aufklärung bei Ammoniumoleat<sup>3)</sup>. Beim Versuch einen flüssigen Kristall zu biegen, wurde derselbe bei zu starker Durchbiegung „geknickt“, „es entstand aber infolge der Weichheit kein Sprung, sondern die Bruchstücke blieben verschweißt“. Die weitere Untersuchung lehrte, daß ein solcher geknickter Kristall das Bestreben hat, seine Struktur zu verändern (infolge der Homöotropie), aber sich in vollkommenerem Gleichgewicht befindet, wenn die beiden aneinander grenzenden Teile in Zwillingsstellung stehen<sup>4)</sup>.

Oben S 219 wurde gesagt, daß ein pseudoisotroper kreisrunder Kristalltropfen einen ringförmigen hellen Rand besitze, ferner auch S 204, daß durch Beimischung flüssig-kristallini-

1) E Reusch, Pogg Ann 132, 445, 1867, 147, 307, 1872

2) O Lehmann, Molekularphysik 2, 221, Fig 418 u 419, 1889

3) O Lehmann, Wied Ann 56, 785, Fig 13 u. 14, 1895 und Zeitschr f physik Chem 18, 94, Fig 2 d (a), 1895

4) O. Lehmann, Wied Ann 56, 786, Fig 18, 1895 und Ann d Phys 2, 693, Fig 169, 1900

scher Stoffe, welche Gestaltungskraft besitzen, Übergänge zu polyedrischen Kristallen hergestellt werden können. Demgemäß ist zu erwarten, daß bei steigender derartiger Zumischung, insbesondere bei kleinem Durchmesser, der Ring instabil werden müsse und an mehreren Stellen Knickungen erleiden werde. Dies trifft auch in der Tat zu, beispielsweise kann der Ring Fig 145 a in ein Quadrat Fig 145 b übergehen, sowie auch in kompliziertere Figuren<sup>1)</sup> und durch Einschalten eines dünnen Glimmerblättchens<sup>2)</sup> kann man konstatieren, daß je zwei gegenüberliegende Stäbchen Additionsfarben, die beiden andern Subtraktionsfarben zeigen.

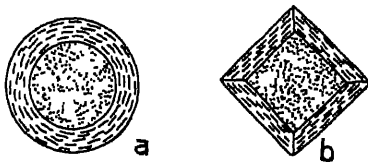


Fig 145

Neuerdings haben D Vorländer und H Hauswaldt<sup>3)</sup> durch

Beobachtung der isochromatischen Kurven im konvergenten Licht festgestellt, daß auch in dem pseudoisotropen Teil solche Knickungen vorkommen können.

Die eigenartigen Zwillingsbildungen flüssiger Kristalle, die sehr häufig zu beobachten sind, habe ich ebenfalls zuerst bei Ammoniumoleat beobachtet<sup>4)</sup>. Eine Reihe von Abbildungen auch bei anderen Substanzen, enthält mein Buch flüssige Kristalle, S 39 u 82, ferner die unten zitierte Abhandlung. Auch bei den „öligen Streifen“ (S 198) kann man, falls dieselben hinreichend beweglich sind und Zeit haben ins Gleichgewicht zu kommen, deutlich Zwillingsbildungen beobachten, z B bei einer Mischung von 39 Cholesterylcaprinat mit 1 Paraazoxyanisol bei Anwendung des chemischen Mikroskops.

1) O Lehmann, Ann d. Phys 2, 690, Fig 148, 149, 1900

2) Hierauf beruhen die Farben bei Fig 158—160 a a O, was leider im Text vergessen wurde zu bemerken.

3) D Vorländer u. H Hauswaldt, Abh z K Leop Carol Akad D N Nova acta 90, 107, 1909

4) O Lehmann, Wied Ann 56, 785, Fig 18 u 22, 1895, Ann d Phys 19, 413, Fig 20, 1906, Phys Zeitschr 11, 579, 1910

für thermische Analyse (S 251) Im einfachsten Fall erhält man leiterartige Gebilde, bei welchen die Sprossen in Zwillingsstellung stehen zu den Stangen (Fig 146), bei völlig symmetrischer Anordnung ein quadratisches Gitter wie Fig 147. Kommt etwa



Fig 146

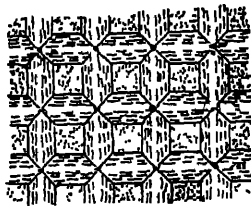


Fig 147

bei Fig 146 die Flüssigkeit in der Mitte in der Längsrichtung in Stromung, so biegen sich die Sprossen der Leiter durch und die Winkel, unter welchen sie in die Stangen eingefügt sind, ändern sich (Fig. 94, S 172) Stellt sich wieder Ruhe ein, so kehrt die anfängliche Form zurück

## XXVIII. Heterotropie flüssiger Kristalle.

Neuerdings fand ich eigentümliche Erscheinungen an der Grenze von Cholesterylchlorid und Metatolylcholesteryl-ester (von E Blumner) oder Cholesterylcinnamylat<sup>1)</sup> Die Grenzschicht wurde (zwischen Glas oder Glimmer, nicht zwischen Gips) sofort nach der Bildung der flüssigen Kristalle pseudoisotrop und an der Grenze gegen die zweite Substanz zeigte sich ein breiter, grauer Saum, wahrscheinlich infolge der Bildung einer den Glasflächen parallelen Grenzfläche wegen beschränkter Mischbarkeit der beiden Stoffe. In diesem Saum erschienen nun mehrere parallele schwarze Streifen, die beim Erwärmen gegen die zweite Substanz wanderten, beim Abkühlen aber wieder die frühere Lage annahmen. Bei besonders starkem Erwärmen erschien ein ähnlicher grauer Saum auf Seite der Substanz 1, während der andere verschwand. Bei Einschaltung eines Glimmerblattchens zeigen die hellen Streifen abwechselnd Additions- und Subtraktionsfarben, während sich die schwarzen Streifen als pseudoisotrop verhalten. Man kann diesen Wechsel der schwarzen und grauen Streifen wohl vergleichen mit dem Phänomen der Schwebungen, insofern Pseudoisotropie nur da eintritt, wo die Moleküle, trotz ihrer verschiedenen Beschaffenheit gegenüber der der anderen, möglichst übereinstimmende Stellung haben, während sie sich dazwischen abwechselnd nach rechts und links schief stellen wie bei der häufig beobachteten schraubenartigen Verdrehung bei festen und flüssigen Kri-

1) Lehmann, Phys Zeitschr. II, 581, 1910

stallen<sup>1)</sup> Die Bezeichnung „Schwebungen der Homotropie“ dürfte vielleicht das Wesen der Erscheinung am besten treffen, kurzer ist der Ausdruck „Heterotropie“

Wird ein Glimmerblatt halb gespalten und in die Fuge Schmelze von Stearinsäurecholesterylester<sup>2)</sup> eingebracht, welche zwischen Glasplatten sofort pseudoisotrop wird (beim Übergang in die flüssig-kristallinische Modifikation), so tritt hier keine Pseudoisotropie auf, d. h. die Glimmermoleküle haben zu sehr verschiedenartige Richtkraft<sup>3)</sup>

1) Siehe z. B. O. Lehmann, Molekularphysik I, 375, Fig. 184 E, 1888, Fr. Wallerant, Compt. rend. **143**, 555, 1906, P. Gaubert, Bull. soc. franç. min. **32**, Nr. 9, 1909

2) Dargestellt von Hrn. Anthes im Chemischen Institut der techn. Hochschule in Karlsruhe.

3) Bei einer Mischung von 39 Cholesterylcaprinat und 1 Paraoxyanisol beobachtete ich, wie auch in anderen Fällen, daß sich beim Erkalten der isotropen Schmelze die flüssigen Kristalle zuerst an Luftblasen sowie längs eingestreuten Baumwollfasern bildeten. Letztere wirken also wie Kristallisationskerne, wie wenn die Mizellen kleine Kriställchen wären; bei ersteren scheint die Oberflächenspannung die molekulare Richtkraft zu unterstützen



## XXIX. Lamellierte und ellipsoidale Mischkristalltropfen.

Der besprochene Einfluß des Kolophoniums auf Kristalltropfen<sup>1)</sup>, ebenso die Erzeugung von künstlichem Dichroismus durch Beimischung von Paraazophenetol und die Möglichkeit, Kristalltropfen pseudoisotrop zu machen durch Zufugung von Paraazoxyzimtsaureathylester, beweisen, daß auch leichtflüssige Kristalle fremde Stoffe aufzunehmen imstande sind, doch (ebenso wie schwerer flüssige und feste) nur in sehr geringer Menge

Mischung in unbeschränktem Maße ist natürlich möglich zwischen isomorphen Kristalltropfen wie Paraazoxyanisol und Paraazoxyphenetol. Nicht isomorphe flüssige Kristalle mischen sich zwar auch, doch nicht in allen Verhältnissen, auch zeigt sich eine auffällige Reduktion der Größe der Individuen ganz wie bei festen Kristallen.

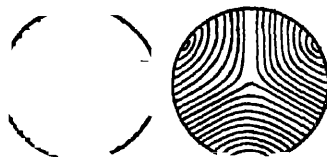


Fig 148

Ein besonders auffälliges Beispiel dieser Art ist die bereits erwähnte Mischung von Dibenzalbenzidin und Äthoxybenzalazin mit Kolophonium, wenn dieselbe nur kurze Zeit erhitzt wird. Es entstehen dann Kristalltropfen aus außerordentlich vielen Individuen in Form gleich dicker Lamellen zusammengesetzt, wie solche Fig 148 zeigt<sup>2)</sup>. Derartige Tropfen

1) Es gibt andere Stoffe, welche entgegengesetzte Verdrehung der Struktur hervorbringen (s. O. L., Flüssige Kristalle, S. 78, 515).

2) Ich nannte dieselben „Schichtkristalltropfen“, da sie aus Schichten bestehen, die mindestens physikalisch nicht gleich-

erscheinen infolge ihrer Struktur schraffiert (Fig 149), entweder in einer oder in drei symmetrisch gelegenen Richtungen und diese Schraffierung kann so fein sein, daß sie

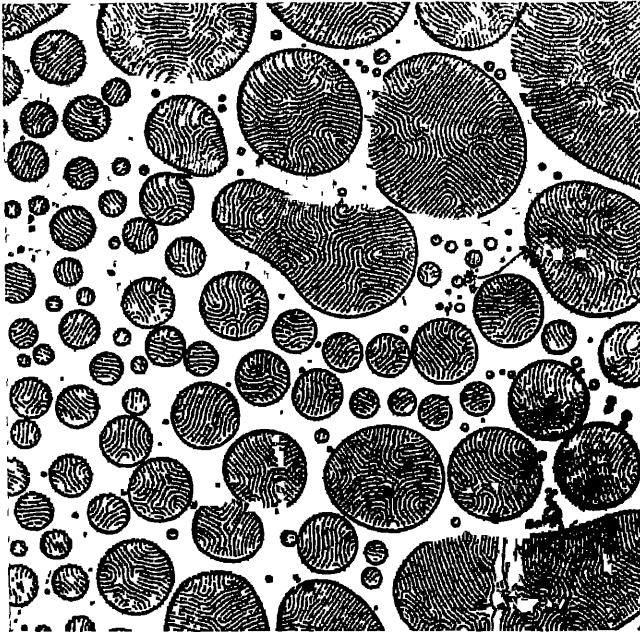


Fig. 149

selbst bei 1000facher Vergrößerung kaum sichtbar ist. Infolge der durch langer dauerndes Erhitzen bewirkten chemischen Veränderung werden die Streifen immer breiter und ent-

artig sind, wahrscheinlich aber auch chemisch, da an den Grenzflächen der sich berührenden Individuen infolge des Selbstreinigungsvermögens der flüssigen Kristalle, welche fremde Substanzen auszustoßen suchen, der Prozentgehalt der Beimischung größer sein dürfte. Genauer müßte man sie „geschichtete Mischkristalltropfen“ nennen. Ada PRINS (Zeitschr f phys Chem 67, 722, 1909) versteht dies unrichtig, indem sie glaubt, ich betrachtete die Kristalle als Aggregate von zwei „Phasen“. Solche gibt es allerdings auch, wie z. B. die in dem Buch „Flüssige Kristalle“, Tafel 37, Fig 7 u 8 abgebildeten Schichtkristalle

sprechend an Zahl weniger, so daß schließlich nur vereinzelte übrig bleiben, die große pseudoisotrope Felder umschließen.

Da Äthoxybenzalazin teuer und schwer zu erhalten ist<sup>1)</sup>, empfiehlt sich für gewöhnliche Demonstrationen die Mischung Dibenzalbenzidin 47,6, Anisaldazin 38,1 und Kolo-phonium 14,3

Ähnliche schraffierte Tropfen bilden sich bei Vermischung von Cholesterylbenzoat oder besser Cholesterylcaprinat mit Paraazoxyphenetol. Leider sind die Tropfchen sehr klein. Bei starkerer Vergrößerung kann man aber deutlich sehen, daß sie bei zunehmendem Gehalt an Cholesterylcaprinat langliche

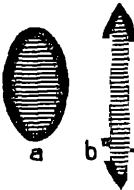


Fig 150

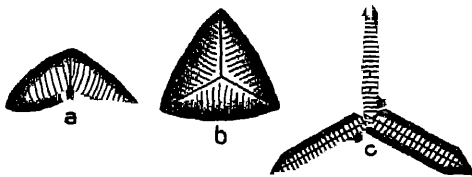


Fig 151

ellipsoidische und schließlich beiderseits zugespitzte zylindrische Form<sup>2)</sup> annehmen. Solche ei- oder spindelformige Kristalltropfen (Fig. 150 a, b) können sich zu Zwillingen oder Trillingen (Fig. 151 a—c) vereinigen, deren Teile bei Einschalten eines dünnen Glimmerblättchens zwischen gekreuzten Nicols entsprechend ihrer verschiedenen Lage in verschiedenen (Additions- und Subtraktions-) Farben erscheinen<sup>3)</sup>.

Zur Untersuchung eignet sich auch sehr gut das auf S 235 erwähnte Präparat von Cholesterylchlorid in Berührung mit

1) Man kann übrigens alle diese Stoffe beziehen von Dr Gärtners chem Privatinstitut in Halle a S, Dorotheenstr 9.

2) Solche erhält man namentlich bei Mischung von Paratolylcholesterylester (von E Blümner) und Paraazoxyphenetol

3) Zum bequemen Studium empfiehlt sich die Anwendung des unter XXVIII beschriebenen chemischen Mikroskops für thermische Analyse (Fig 153, S 251) Vgl auch S. 233, Anm 2

Meta- oder besser Paratolylcholesterylster Die Mitte der Berührungszone erscheint pseudoisotrop Nach beiden Seiten hin nehmen die öligen Streifen immer mehr zu, während sie gleichzeitig feiner werden und schließlich erscheinen lamellierte Tropfen, die allmählich unter immer mehr zunehmender Feinheit der Schraffierung in die flüssigen Kristalle der reinen Substanzen übergehen Es ist klar, daß man durch Pressen des Präparats, d h durch Herstellung erzwungener Pseudoisotropie eine Übereinanderschichtung sehr dünner pseudoisotroper Lamellen von gleicher Dicke und regelmäßig wechselnder Zusammensetzung erhalten muß, also schraubenförmige Übereinanderlagerung der Moleküle, welche Zerfall eines durchgehenden Lichtstrahles in zwei entgegengesetzt zirkuläre Strahlen bedingen muß<sup>1)</sup>

1) Vgl die Theorie von E Mallard, Referat von O Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr 6, 612, 1882

### XXX. Optische Eigenheiten dicker flüssiger Kristalle.

Oben S 222 wurde dargelegt, wie in dem engen Raum zwischen Objektträger und Deckglas bei Anwendung sehr geringer Substanzmengen „homogene“ flüssige Kristalle (mit parallelen Molekulan) erhalten werden können, welche in jeder Hinsicht gewöhnlichen festen Kristallen hinsichtlich der optischen Eigenschaften, Dichroismus im polarisierten Licht und viermalige Auslöschung pro Drehung zwischen gekreuzten Nicols gleichen (Bringt man etwas geschmolzenes Paraoxyphenetol in einen frisch hergestellten nicht durchgehenden Spalt in einer Glimmplatte, so zeigt die keilförmige flüssig-kristallinische Schicht an der dünnsten Stelle zwischen gekreuzten Nicols Additions- und Subtraktionsfarben, wie sie beim Auflegen eines Gipskeils auf ein Glimmerblatt entstehen, indem sich alle Moleküle entsprechend den Molekülen der angrenzenden Glimmerschichten richten, nicht wie sonst nach adharierenden Molekülschichten fester Kristalle)

Verschiebt man das Deckglaschen über den Objektträger, so bleiben da, wo sich gleiche Felder (Fig 141, S 223) überdecken, die Moleküle parallel, die Auslöschungen somit ungeändert. Da wo Überdeckung verschiedenartiger Felder stattfindet, wird aber naturgemäß die Anordnung der Moleküle eine schraubenartige, somit findet gemäß der von Reusch, Mallard, Poincaré<sup>1)</sup> u a begründeten Theorie Drehung der Polarisationsene statt, d h die Auslöschung erfolgt nicht mehr bei gekreuzten, sondern je nach der entstande-

1) H Poincaré, Théorie mathématique de la lumière, 2, 275, 1892 Paris, G Carré

nen Struktur mehr oder minder gegeneinander gedrehten Nicols. Aus gleichem Grunde ist es dann, wie ich bereits mehrfach beschrieben habe, bei Prüfung des Dichroismus nicht mehr gleichgültig, ob das Nicolsche Prisma unter oder über dem Präparat eingeschoben wird<sup>1)</sup>. Ferner zeigen sich graue Flecken, welche an die Hofe der Kernpunkte und an die spindelartigen Schlieren in Kristalltropfen (S. 210) erinnern und jedenfalls auf gleicher Ursache beruhen, nämlich auf starker Ablenkung (nicht Totalreflexion) des einen der beiden zirkular polarisierten Strahlen, welche die Drehung der Polarisationssebene bewirken, während der andere fast ungeändert durchgeht<sup>2)</sup>. Weitere optische Eigentümlichkeiten sind in Kapitel XL beschrieben.

1) O. Lehmann, Ann d. Phys. **2**, 666 u. ff. 1900, **12**, 327, 1903, G. Friedel u. F. Grandjean, Bull. soc. min. **33**, mar.-juin, 1910.

2) Über „Totalreflexion“ aus solchem Grunde s. O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **11**, 585, 1910, G. Friedel u. F. Grandjean a. a. O. glauben totalreflektierende Flächen gesehen zu haben. Bei eigenen Versuchen beobachtete ich im durchfallenden Licht stärkere Helligkeit zwischen zwei benachbarten Schlieren (Spindeln), wie es der Ablenkung durch Brechung entspricht. Bei seitlicher Beleuchtung von Kristalltropfen in I. Hauptlage zeigten sich helle Stellen an der dem Licht abgewandten Seite infolge der Konzentration der Strahlen durch die Linsenwirkung der Tropfen. Diese erschienen, im Gegensatz zu der isotropen Mutterlauge, erleuchtet wie trübe Medien. Offenbar bewirken die Moleküle, ähnlich wie (nach Coehn) die Moleküle in Zuckerlösungen, Zerstreuung des Lichtes. In zusammenhängenden flüssig-kristallinischen Massen fanden sich keine hellen Stellen, welche als Reflexe durch Totalreflexion hätten gedeutet werden können.

## XXXI. Stoffe mit mehreren flüssigen Zuständen.

Wie oben S 159 erwähnt, wurde ich durch die Auffindung der fünf festen Modifikationen des Ammoniumnitrats auf den Gedanken gebracht, eine Substanz könne auch mehrere flüssige Modifikationen besitzen, welche bei scharfer Umwandlungstemperatur in einander übergehen. Tatsächlich beobachtete ich zuerst bei Jodsilber<sup>1)</sup> und dann bei den andern Stoffen mit flüssig-kristallinen Modifikationen (außer den Oleaten) je zwei flüssige Zustände, den flüssig-kristallinen und den isotrop-flüssigen.

Das erste Beispiel einer Substanz mit drei flüssigen Zuständen<sup>2)</sup> fand ich in dem Cholesterylcaprinat von F M J a e g e r in Zaandam. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze kristallisiert zunächst die mit dem flüssig-kristallinen Cholesterylbenzoat isomorphe Modifikation aus, zwischen gekreuzten Nicols als graue Masse mit Aggregatpolarisation er-

1) H Stoltzenberg u M E Huth, Zeitschr f phys Chem **71**, 641, 1910 beobachteten flüssig-kristallinische Modifikationen auch bei Chlor- und Bromsilber, sowie bei Jod-, Brom- und Chlorthallium

2) O L e h m a n n, Physik Zeitschr **7**, 393 Anmerk u 578, 1906, Zeitschr f phys Chem. **56**, 750 1906 R. S c h e n c k berichtet irrthümlicherweise (Zeitschr f Radioaktivität u Elektronik **6**, 572, 1909) die Entdeckung sei von J a e g e r gemacht worden. In Wirklichkeit hatte ich einige Mühe, Hrn J a e g e r von der Richtigkeit meiner Beobachtungen zu überzeugen. Vgl dazu O L e h m a n n, Ann d. Phys **25**, 858, 1908 und Zeitschr f phys Chem **73**, 598, 1910, A d a P r i n s Zeitschr f phys Chem **67**, 713, 1909, bestreitet gar die Existenz der beiden flüssig-krist Modifikationen, da ihre Methode zur Beobachtung nicht zureichte

scheinend. Bei weiterem Abkühlen erfolgt von einer Seite her plötzliche Umwandlung in eine gelblich erscheinende, (mit dem flüssig-kristallinen Cholesteryloleat isomorphe) Modifikation, welche häufig regelmäßig orientiert gegen erstere auftritt, aber alsbald durch die adsorbierende Wirkung der Glasflächen pseudoisotrop wird. Beim Erwärmen kristallisieren aus dieser schwarzerscheinenden flüssig-kristallinen Masse wieder die grauen Kristalle (als auf der Kante stehende Blattchen) aus (Fig. 152)<sup>1)</sup> Da, wie oben S 83 erwähnt, Kristallisation



Fig 152

eines Stoffes aus einer Flüssigkeit Löslichkeit in derselben voraussetzt, kann man auch hier den Schluß ziehen, die auskristallisierende Modifikation sei in der andern gelöst <sup>2)</sup>

Das Mischungsverhältnis beider Modifikationen ist (bei konstantem Druck und Abwesenheit fremder Stoffe) jedenfalls lediglich durch die Temperatur bedingt, ähnlich wie das Mengenverhältnis von Wasser- und Eismolekülen in Wasser in der Nahe des Gefrierpunktes

In der Nahe des Kristallisationspunktes gibt sich die Mischung der beiden Modifikationen durch Auftreten prächti ger Farben <sup>3)</sup> kund Diese Farbenerschein-

1) Relativ große Kristalle der flüssig-krist Modifikation I mit geraden Kanten entstehen, bei Anwendung des in Kap XXVIII beschriebenen Mikroskops, infolge der langsamen Temperaturänderung

2) Auch die Änderungen der Zähigkeit (vgl die Arbeiten von B o s e in dem zitierten Referat von R. Schenck) bei nur 2 fl Modifikationen, dürften auf gegenseitiger Lösung, natürlich nur in sehr geringen Verhältniss, beruhen

3) Zuerst machte F R e i n i t z e r, Sitzb d Wien Akad 94 (2) 719, 97 (1), 167, 1888 darauf aufmerksam, ohne aber eine Erklärung zu geben Zur Beobachtung derselben eignen sich sehr gut auch Choleste-



ungen<sup>1)</sup> ändern sich erheblich, wenn man durch Andrücken des Deckglases mit der Präpariernadel die regelmäßige Anordnung stört. (Vermutlich tritt auch eine Änderung ein bei allseitigem Druck, da dieser das Mischungsverhältnis der beiden Modifikationen ändert)

Aus der Entstehung der Schillerfarben und ihrer Änderung durch Zusätze kann man weiter schließen, daß durch Zusetzung fremder Stoffe, z. B. von Paraazoxyphenetol, das Mischungsverhältnis der beiden Modifikationen geändert wird. Tatsächlich kann sogar bei solchen Stoffen, die im reinen Zustande nur eine einzige flüssige Modifikation bilden, die Ausscheidung einer zweiten durch den fremden Zusatz künstlich hervorgerufen werden, z. B. bei Cholesterylisobutyrat. Wird der fremde Stoff (Paraazoxyphenetol) reichlich zugesetzt, so kristallisiert er aus den flüssigen Kristallen ganz wie aus einem gewöhnlichen Lösungsmittel aus, wobei die Kristalle, falls die Masse vorher durch Drücken auf das Deckglas pseudoisotrop gemacht wurde, von farbigen Hofen umgeben scheinen, da in diesen Hofen das Mischungsverhältnis sich stark ändert.

Beim Eintreten der Umwandlung der durch Andrücken des Deckglases mit der Präpariernadel pseudoisotrop gemachten grauen Modifikation in die gelbe schreitet letzterer, namentlich bei solchen Mischungen, ein Farbensaum voraus, der ein vollkommenes Spektrum darstellt. Zuerst tritt Violett auf, unmittelbar vor der Ausscheidung der gelben Kristalle Rot<sup>2)</sup>

rylchlorid in Berührung mit Cholesterylcaprinat, ferner Cholesterylbromid, sowie -propionat und -cinnamylat.

1) Siehe O. L e h m a n n, Molekularphysik 2, 590, 1889, Physik Zeitschr 7, 578, 1906 und 11, 575, 1910

2) Ein besonders schönes und zwar ein doppeltes (beiderseits in Rot auslaufendes) Spektrum beobachtet man an der Grenze von Cholesterylchlorid und Cholesterylcaprinat. Dauerhafte Farben erhält man bei Mischung Cholesterylpropionat 60—164, Cholesterylacetat 25, Cholesterylbenzoat 13 und Paraazoxyphenetol 2. Nach

Zu Beginn meiner Untersuchungen bei Cholesterylbenzoat, als ich die trube Schmelze noch für einen Brei fester Kriställchen hielt<sup>1)</sup>, ebenso wie die optisch und mechanisch sich ähnlich verhaltenden (scheinbaren) Niederschlagshaute von Ammoniumoleat<sup>2)</sup>, war ich der Meinung, die Schillerfarben, welche Reinitzer als Farben dünner Blättchen betrachtete, konnten teilweise so gedeutet werden wie die Farben von Christiansens Monochromen (a a O S 591 Anm.), doch nannte ich sie bereits damals auf Grund näherer Untersuchung (a a O S 590) „Zirkularpolarisationsfarben“<sup>3)</sup> mit Rücksicht auf die Theorie von Mallard<sup>4)</sup>. Neuerdings hat F. Giesel<sup>5)</sup> bewiesen, daß die Farben stets zirkularpolarisiertes Licht sind, da sie durch ein Nicolsches Prisma mit vorgeschaltetem Viertelundulationsglimmerblatt zum Verschwinden gebracht werden können. Die Aufklärung ihrer Entstehung scheint mir durch die oben erwähnten „Schwebungen der Homotropie“ gegeben zu sein. Infolge derselben werden sich in der aus Mod I u II bestehenden pseudoisotropen Masse aquidistante Lamellen ausbilden, welche abwechselnd reicher an I und II sind. Trifft ein Lichtstrahl auf die erste Lamelle, so zerfällt er in einen rechts- und einen linkszirkularen Strahl, von welchen der eine beim Eintritt in die nächste Lamelle, wegen erheblicher Verschiedenheit seines Brechungsquotienten teilweise reflektiert wird. Die Reflexion wiederholt sich an den folgenden Lamellen und für eine bestimmte Farbe tritt, wie bei den Zenkerschen Blättchen bei Lippmanns Farbenphotographie, durch Superposition Verstär-

F. Giesel empfiehlt sich noch ein Zusatz von Cholesterylcammylat. Eine Mischung von 4 Cholesterylcaprinat und 6 Paraazoxyanisol gibt wohl aus ähnlichem Grunde schillernde Schichtkristalltropfen.

1) O. L., Molekularphysik 2, 588, 1888

2) A a O 1, 522, 1888

3) Fr. Reinitzer, Ann d Phys 27, 219, Zeile 3 von unten, 1908

4) Vgl. O. Lehmann, Ann d Phys 2, 668, 1900 und 16, 162, Ann, 1905

5) F. Giesel, Physik Zeitschr 11, 192, 1910

kung ein<sup>1)</sup> (für die übrigen Farben Schwächung) Umgekehrt wird der zugehörige durchgehende gleichartig zirkulare Strahl infolge des Phasensprungs wie bei Farben dünner Blättchen vernichtet, die übrigen durchgehenden Strahlen vereinigen sich zu der Komplementärfarbe Welche Farbe in dem reflektierten Licht übrig bleibt, falls das ursprüngliche Licht weiß war, wird von der Lamellendicke, d. h. von dem Mischungsverhältnis der beiden Modifikationen abhängen Tatsächlich zeigt sich z. B. rote Farbe, wenn die Konzentration nahe bis zum Sättigungspunkt der Mod. II gestiegen ist. Bei schiefem Durchgang des Lichtes muß sich die reflektierte Farbe natürlich ändern, wie auch wirklich beobachtet wird

Zu den durchgehenden Komplementärfarben addiert sich der entgegengesetzt zirkulare weiße Strahl, so daß nur ungesättigte Farben wahrzunehmen sind Durch Vorsetzen eines Nicols mit vorgeschalteten Viertelundulationsglimmerblatt können die Komplementärfarben ausgelöscht werden, wobei natürlich der weiße Strahl übrig bleibt Löscht man diesen aus, so bleiben die Komplementärfarben mit entsprechend größerer Sättigung bestehen Auf solche Art durften sich die Versuche von Giesel ungezwungen erklären lassen

Besonders schön kann man das Auskristallisieren einer von zwei flüssigen Modifikation aus der andern, wie Vorländer gefunden hat, beobachten bei Anisalparamidozimtsäureäthylester, vorausgesetzt, daß derselbe genügend rein ist Die beim Abkühlen der Schmelze zuerst auftretende Modifikation ist tropfbar flüssig-kristallinisch und wird sofort nach ihrer Entstehung pseudoisotrop, so daß nur die Stellen des Randes, welche nicht mit den Glasflächen in Berührung sind, zwischen gekreuzten Nicols hell erscheinen Bei weiterer Kühlung bilden sich dann in dieser schwarz erscheinenden pseudoisotropen Masse die schlank pyramidalen doppelbrechenden Kristalle der zweiten

1) Man kann sich nämlich den zirkularen Strahl durch seine Komponenten ersetzt denken.

flüssig-kristallinen Modifikation Schillerfarben wie bei den Cholesterinestern treten dabei nicht auf.

Man kann gegen die Auffassung der Lösung einer Modifikation in der andern — die nach der alten Theorie der Polymorphie natürlich vollkommen ausgeschlossen ist — den Einwand erheben, in Berührung befindliche Modifikationen konnten nur bei der Umwandlungstemperatur im Gleichgewicht sein. Dieser Einwand ist indes bereits durch das bei Besprechung der Theorie der drei Aggregatzustände eines Körpers erörterte widerlegt<sup>1)</sup> Genau dasselbe gilt nämlich z. B. für die Erstarrung von flüssig-kristallinischem Jodsilber. Ob schon in dem zähflüssigen regulären Jodsilber ein Bewegungszustand der Moleküle wie im Falle einer dissoziierten Flüssigkeit oder im Falle der Lösung von Eis in Wasser nicht angenommen werden kann, ist die Bewegung (wenn auch nicht als geradlinig fortschreitende) doch vorhanden und muß, ganz wie bei Flüssigkeiten und Gasen, der herrschenden absoluten Temperatur entsprechen<sup>2)</sup> Sie muß auch für die einzelnen Moleküle verschieden sein, so daß Dissoziationserscheinungen wie in flüssigen Körpern auftreten können<sup>3)</sup> Dazu kommt, daß bei festen Stoffen die Adsorptionskraft die Umwandlung erschweren kann, wie man z. B. (wie schon erwähnt S. 142) bei Ammoniumnitrat in sehr dünner kapillarer Schicht bei Anwendung einer Linse als Deckglas erkennen kann, sowie bei der Umwandlung von Mischkristallen (z. B.  $\text{AgJ} + \text{AgBr}$ ,  $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ ,

1) Nach A. d. A. P. r. i. n. s., Zeitschr. f. phys. Chem. 67, 709, 1909, befindet sich mein Ergebnis in direktem Widerspruch mit der Phasenlehre. Demnach wäre ihre Art der Anwendung der Phasenlehre unrichtig.

2) Nach den oben zitierten Untersuchungen über die Brown'sche Wimmelbewegung gilt das „Gesetz der gleichen Energieverteilung“, der Gleichheit der mittleren kinetischen Energie der verschiedenen in Bewegung befindlichen Teilchen, selbst für suspendierte Partikelchen.

3) Diese Dissoziationserscheinungen in festen Kristallen verraten sich auch durch die relativ starke Änderung der Farbe und der Plastizität (der inneren Reibung) mit der Temperatur. Daß zwei feste Modifikationen sich mischen können, scheinen Cohens Versuche über die Forcierkrankheit des Zinns zu beweisen.

s Molekularphysik Bd I, 788, 1888) und bei der Entstehung flüssiger Kristalle mit parallelen Molekulan (S 222).

Man wird ferner umgekehrt annehmen müssen, daß sich auch vor der Umwandlung der hexagonalen Mod des AgJ in die reguläre, schon etwas der letzteren darin in Mischung vorhanden ist und daß der Umwandlungsvorgang nichts anderes ist als Auskristallisieren des bereits vorhandenen Stoffes infolge Überschreitung der Sättigungskonzentration. Gleiches muß für die Umwandlung von Mischkristallen gelten z. B. für die Ausscheidung von hexagonalem Jodsilber aus regulären Mischkristallen von Jod- und Bromsilber oder für die Kristallisation von rotem Quecksilberjodid aus den Mischkristallen des gelben Quecksilberjodids mit Jodsilber. Die Beimischung stört das Gleichgewicht zwischen den beiden gemischten Modifikationen und bedingt infolgedessen Änderung der Sättigungs-, d. h. der Umwandlungstemperatur.

Die in einer flüssig-kristallinen Modifikation gelöste feste Modifikation kann, wie ich dies bei Paraazoxyzimtsäureäthylester beobachtete, regelmäßig orientiert gegen erstere auftreten, so daß bei wiederholter Umwandlung die festen Kristalle immer wieder in derselben Stellung erscheinen<sup>1)</sup>. Dieselbe Wirkung der molekularen Richtkraft zeigt sich ferner auch bei Stoffen mit zwei flüssig-kristallinen Modifikationen<sup>2)</sup>.

1) Gleiches gilt für die labile feste Modifikation des Anisalparamidozimtsäureäthylesters

2) O. Lehmann, Ann d. Phys. 19, 408, 1906 u Zeitschr f phys Chem 56, 753, 1906

## XXXII. Chemisches Mikroskop für thermische Analyse.

Zur Beobachtung und Messung der Umwandlungs-, Schmelz- und Sättigungstemperaturen, wie sie für das völlige Verständnis der bei Mischungen wie Cholesterylcaprinat und Paraazoxyphenetol auftretenden Erscheinungen erforderlich ist, konstruierte ich ein besonderes Kristallisationsmikroskop, bei welchem sich Objektstisch und Präparat in einem Ölbad befinden<sup>1)</sup> (Fig 153). Das Öl wird durch eine Zentrifugalpumpe in Strömung gehalten, derart, daß es auf beiden Seiten des Objekts radial gegen die betrachtete Stelle hinfließt und, nachdem es die Ränder des Objekttragers umgangen hat, von der entgegengesetzten Seite radial abfließt. Der Objektträger kann ohne Störung dieser Strömung während der Beobachtung auf dem Objektstisch beliebig hin- und hergeschoben werden, um verschiedene Stellen des Präparates in das Gesichtsfeld zu bringen und läßt sich nach beendeter Beobachtung ohne weitere Umstände (Lösung von Schrauben usw.) herausnehmen und durch einen andern ersetzen.

Der Objektträger ist eine runde Glasplatte von 30 mm Durchmesser und etwa 1 mm Dicke. Er ist in einen runden eisernen Rahmen b eingelegt. Das etwas kleinere, ebenfalls runde, etwa gleichdicke Deckglas wird durch den dünnen

1) Eine einfache Form eines solchen Apparats (speziell zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur polymorpher Modifikationen) wurde von mir bereits beschrieben in der Zeitschr. f. Kristallogr. I, 106, Anm. 1, 1877, ein verwandter Apparat zur Bestimmung von Siedepunkten in der Zeitschr. f. Instrum. II, 89, Fig. 11, 1882. Verbesserungen beider Apparate s. Molekularphysik, I, 151—152, Fig. 95 u. 96, 1888, bzw. II, 203, Fig. 415, 1889. Als Öl benutze ich nach Rat von Dr. Neufeld Baumwollsamennöl (Cottonöl), zu beziehen von Margarinefabriken.

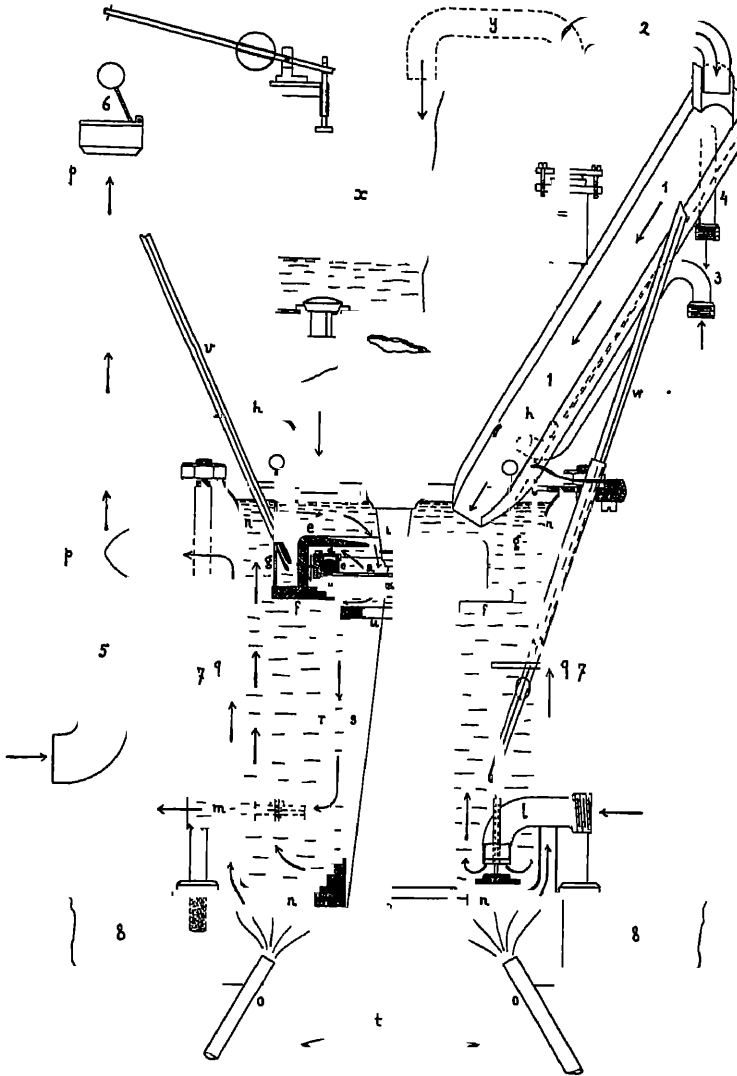


Fig 153.

Eisenring vermittelt vier an dem Rahmen b befestigter Federn dagegen angedrückt. Um Eindringen der umgebenden Flüssigkeit des Cottonöls zwischen Objektträger und Deckglas zu hindern, wird in die aus b und c gebildete ringförmige Rinne (mittels eines Tropfglases mit langer Ausflußrohre) Quecksilber eingegossen (in der Figur schwarz). Der Rahmen b ist unten mit vier kleinen Füßchen versehen, um für das Durchströmen des Öls den nötigen Zwischenraum zwischen seiner Unterseite und dem (mittels der Griffe gg drehbaren) Objektisch auszusparen. Auch auf der Seite ist der Rahmen b mit vier Vorsprüngen versehen, welche aus gleichem Grunde konstanten Zwischenraum zwischen ihm und dem flachen glockenförmigen Deckel e aussparen. Letzterer kann mittels der dünnen Handgriffe hh (aus Stahldraht) auf dem Objektisch hin- und hergeschoben werden, wobei naturgemäß der Rahmen b mit dem Präparat folgt. Die vierseitlichen Vorsprünge des Rahmens b dienen zugleich zum Wechseln der Präparate. Hierbei wird zunächst der Deckel e an den Handgriffen hh herausgehoben und dann der Rahmen b durch einen mit vier in die seitlichen Vorsprünge eingreifenden Haken versehenen Griff gefaßt und in horizontaler Stellung herausgehoben. Mittels desselben Griffs erfolgt das Wiedereinbringen, nach Einsetzen eines neuen Präparats. Damit dabei keine Luftblasen auf der Unterseite des letzteren hängen bleiben, ist die Lucke k im Rande des Rahmens b angebracht, durch welche dieselben entweichen, wenn man den Griff in pendelnde Bewegung nach dieser Richtung bringt. Luftblasen, welche sich unter dem Deckel e gefangen haben, entweichen ebenfalls leicht, wenn man denselben mittels der Griffe hh in schaukelnde Bewegung bringt. Natürlich darf bei der Entfernung der Luftblasen die Zentrifugalpumpe nicht arbeiten. Dieselbe fördert das Öl durch die gebogene Rohre l auf den Boden des kupfernen Behalters nnnn, welcher durch sechs schrag daruntergesetzte Bunsenbrenner oo geheizt werden kann (eventuell auch elektrisch, durch eine darumgelegte Nickeldrahtspirale). Die Verbrennungsgase der Bunsenbrenner bewegen sich in der Richtung der punktierten

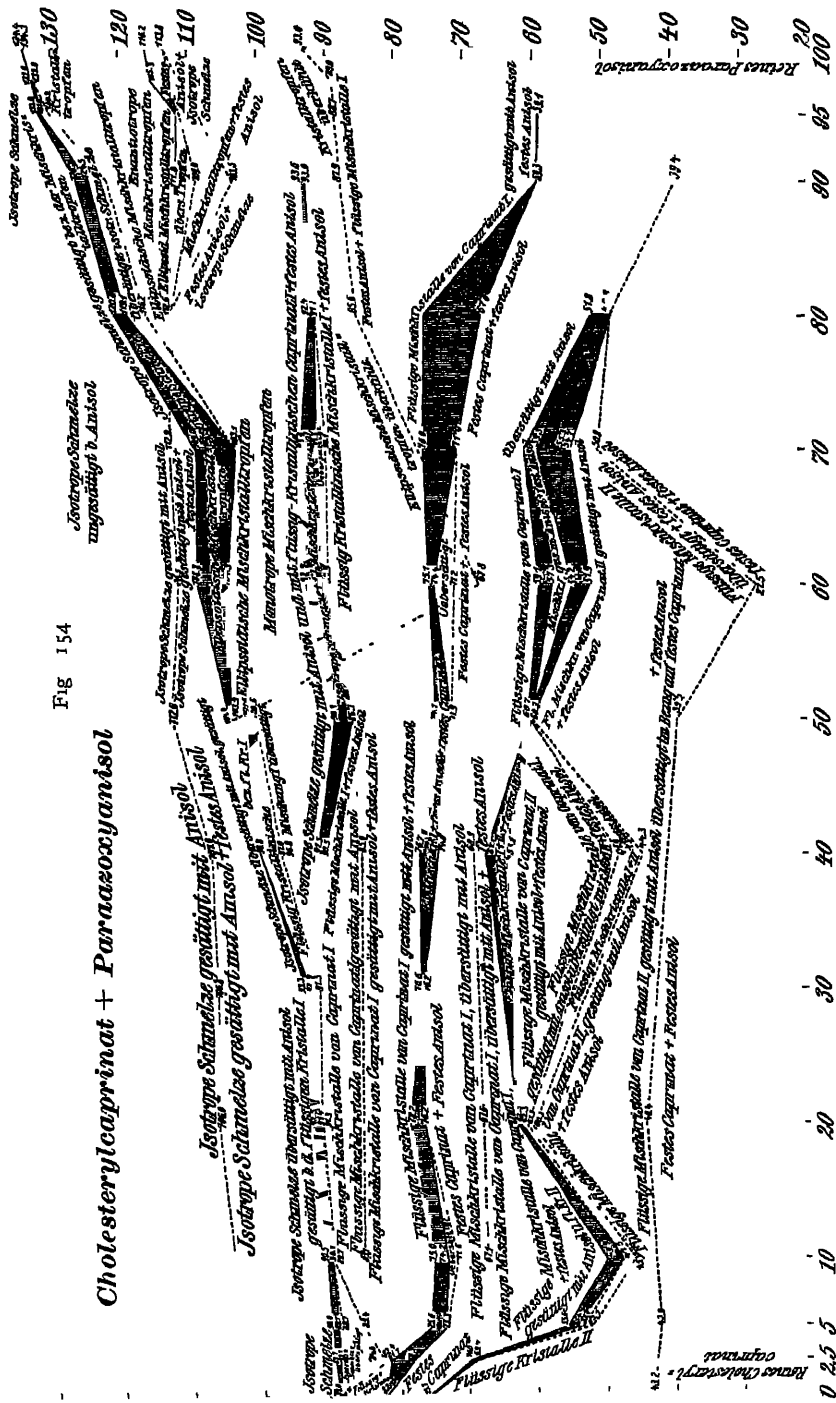


Pfeile durch den Zwischenraum zwischen dem kupfernen Behälter nnnn und dem umgebenden Eisenblechmantel qq (mit Schieber zum Anzünden der Gasflamme) und gelangen von hier in den Schornstein pp, damit der Beobachter nicht durch dieselben belastigt wird. Vom Boden des Behälters nnnnn steigt das Öl, welches durch die Zentrifugalpumpe bei m abgesaugt wird, zunächst in die Höhe, bewegt sich dann radial gegen das in das Öl eintauchende Mikroskopobjektiv 1 (gewöhnlich B von Zeiß), sodann wie die Pfeile andeuten, gegen die beobachtete Stelle des Präparats, alsdann um dieses herum gegen die Mitte der Unterseite und von hier durch den Zwischenraum zwischen den beiden Messingrohren r und s bis zur Abflußrohre m, welche durch eine mittelst einer Rohrschelle befestigte Asbestmuffe mit dem seitlichen Tubulus von r verbunden ist. Die Rohre r ist unten durch Verschraubung mit s gegen den Boden des Behälters nnnn gedichtet, oben ist sie durch den auf ihrem Rande drehbaren dünn gehaltenen Objektstisch abgeschlossen. Den Abschluß der Rohre s bildet ein durch eine darübergeschraubte Überwurfmutter gedichtetes Glimmerblatt u, welches so orientiert ist, daß es bei gekreuzten Nicols dunkel erscheint, also nicht stört. Unten ist die Röhre s offen, so daß das von einer Gasglühlichtlampe kommende, von einem als Polarisator dienenden Glassatz reflektierte und durch die Kondenslinse t konzentrierte Licht ungeschwächt zum Präparat gelangen kann, da es nur die dünne Ölschicht zwischen dem Glimmerblatt u und dem Präparat zu durchdringen hat. Das analysierende Nicolsche Prisma ist in dem Okular angebracht, so daß es mit diesem leicht entfernt werden kann, wenn der Tubus zu heiß werden sollte. Der den letzteren tragende Arm ist mit einem Scharnier versehen, so daß der Tubus leicht aus dem Öl entfernt und in horizontaler Lage gebracht werden kann, damit man durch denselben beim Herausnehmen des Präparats nicht behindert wird. Das Scharnier ist mit Anschlag versehen, so daß der Tubus beim Zurückklappen sofort wieder die richtige Stellung annimmt. Zur Temperaturbestimmung dienen die beiden Thermometer v und w und zwar

ersteres zur eigentlichen Temperaturmessung, letzteres zur Kontrolle, ob das von der Pumpe kommende und am Boden des Behalters nnnn neu erwärmte Öl nicht allzu abweichende Temperatur besitzt. Um letzteres zu verhindern, ist die ganze den Ölstrom erzeugende Zentrifugalpumpe in einen mit Öl gefüllten heizbaren Kupferbehälter eingesetzt, welcher tunlichst auf gleicher Temperatur wie der Behälter nn gehalten wird. Natürlich kann sich das darin enthaltene Öl nicht mit dem in letzterem vorhandenen vermischen, da der Stromkreis der Pumpe ein vollkommen geschlossener ist. Zum Betrieb der Pumpe dient ein durch eine Stopfbuchse des Behalters hindurch mit der Pumpe direkt gekuppelter Elektromotor. Damit der Mikroskoptubus, welcher eventuell am unteren Ende aus schlecht wärmeleitendem Material hergestellt werden konnte, nicht zuviel Wärme fortnimmt, ist die Ölschicht, in welche das Objektiv eintaucht, nur von relativ geringer Dicke. Bei sinkender Temperatur kann deshalb infolge der thermischen Kontraktion der Fall eintreten, daß Luftblasen unter das Präparat gesaugt werden, dort hängen bleiben und die Beleuchtung storen. Um dies zu hindern, ist der Behälter x angebracht, in welchen die Pumpe durch das Rohr y Öl fordert, wenn das Ventil z mittelst des daran befestigten, durch eine einspringende Feder gehaltenen Gestanges gehoben wird und die Öffnung der Rohre l verschließt. Durch ein am Boden des Behalters x angebrachtes Ventil kann dann die erforderliche Ölmenge (in Wirklichkeit über die Rinne r r) in den Behälter nnnn abgelassen werden. Die Rinne r r dient zur raschen Kühlung des Öls. Nach Herumdrehen der Rohre y in die Stellung 2 läuft das Öl über die Rinne r r in den Behälter nnnn. Die Rinne ist mit doppeltem Boden versehen, durch dessen Hohlraum mittelst der Rohren 3 und 4 kaltes Wasser geleitet werden kann. Soll weniger stark gekühlt werden, so wird das untere Ansatzrohr 5 des Schornsteins pp mit einem Ventilator in Verbindung gesetzt, nachdem der Schornsteindeckel 6 geschlossen wurde. Es strömt dann kalte Luft durch den Zwischenraum zwischen den Behälter nnnn und dem umgebenden

# Cholesterylcaprinat + Paraacoryanisol

Fig 154



Mantel gg. Ersterer wird mittelst der Schraubbolzen 77 fest gegen die schwere gußeiserne Fußplatte 88 des Mikroskops gepreßt, so daß etwaige Erschütterungen der bei l und m angeschlossenen Rohren durch den Betrieb der Pumpe nicht auf den Objektisch f übertragen werden können. Um solche Erschütterungen tunlichst zu vermeiden, ist die Pumpe mit ihrem Motor an einer starken Wand oder auf einem soliden Fundament aus Zement befestigt. Die Verbindungsrohre sind natürlich, um Wärmeverluste zu vermeiden, tunlichst kurz ge-

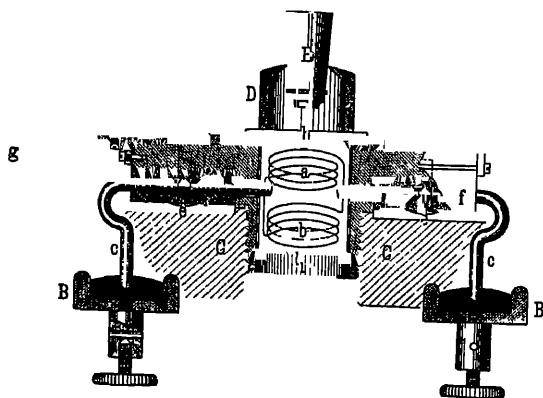


Fig 155

wählt. Ist das Mikroskop auf einem schweren eisernen Tisch befestigt (auf erschütterungsfreiem Fundament), so wurde es wohl möglich sein, auch Zentrifugalpumpe, Elektromotor und Ventilator an diesem anzubringen, falls sie alle gut ausbalanciert sind. Eventuell kann natürlich das Ölbad durch ein Luftbad, in welchem durch einen Ventilator die entsprechende Stromung hervorgebracht wird, ersetzt werden.

Die Fig 154 zeigt ein mittelst des ersten Mikroskops aufgenommenes Diagramm, bei welchem die Abszissen die Gewichtsteile  $x$  Paraazoxyanisol auf  $100-x$  Cholesterylcaprinat darstellen, die Ordinaten die Temperaturen<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> In größerem Maßstabe ist sie in meiner Schrift Das Kristallisationsmikroskop, 1910, enthalten. Die nähere Beschreibung

Für schätzungsweise Temperaturbestimmungen konstruierte ich ferner einen elektrisch heizbaren Objektisch, welcher in manchen Fällen gute Dienste leistet (Fig 155 u 156) In der mit Asbest ausgekleideten Öffnung des Objektisches befinden sich übereinander zwei Spiralen a, b aus je  $3\frac{1}{2}$  Windungen von 0,7 mm starkem Platindraht, welche mittelst der in Quecksilbernapfe BB

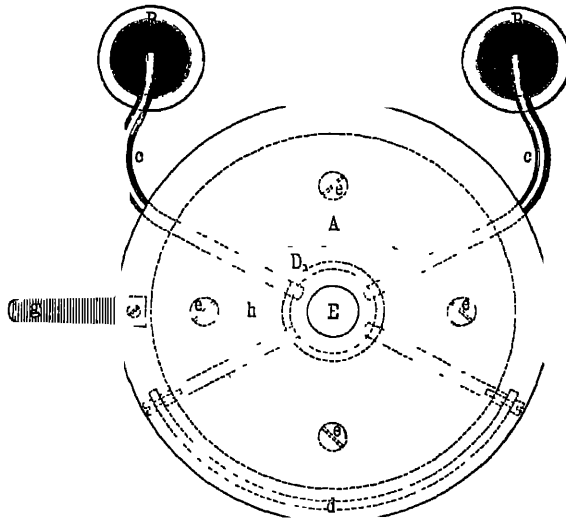


Fig 156

eintauchenden steifen Zuleitungsdrähte cc hintereinander oder parallel unter Zwischenschaltung eines Schieberraheostaten an eine 12 Volt-Leitung angeschlossen werden können. Der maximale Strom beträgt 5 Amp. Um Luftströmungen abzuhalten, ist zwischen Objektiv E und Objekt h eine lose Hülse D angebracht, auch kann die Objektischöffnung unten durch eine dünne Glasplatte 1 verschlossen werden.

findet man in der Zeitschr (f phys Chem 73, 598, 1910. Bei festen Präparaten stören die Überkühlungen und Überhitzungen. Um eistern zu hindern, kann man einen Punkt mit einer wasserdurchstromten Kupferkapillare berühren, bei den letzteren empfiehlt sich Berührung des Präparats mit einem elektrisch geheizten Platindraht.

### XXXIII. Wie entstehen Myelinformen?

Die Myelinformen wurden zuerst beobachtet von Virchow<sup>1)</sup> H Ambronn<sup>2)</sup> schreibt darüber „Bekannt ist, daß man durch mechanischen Druck aus markhaltigen Nerven das Myelin in Form von Tropfen herauspressen kann, diese Tropfen zeigen im polarisierten Lichte ein positives Kreuz Es erinnert das optische Verhalten des Myelins, mit welchem dasjenige des Lecithins vollständig übereinstimmt, an die von O Lehmann beschriebenen Körper, welche im flüssigen Aggregatzustande nach seiner Anschauung kristallinische Struktur haben sollten“ . . . „Breitet man etwas Lecithin auf einem Objektträger aus und setzt Wasser hinzu, so wachsen nach kurzer Zeit jene Gebilde hervor<sup>3)</sup>, die sehr bald eine deutliche doppelte Kontourierung zeigen und zu den mannigfaltigsten Figuren sich entwickeln, die Spitzen der fortwachsenden Schlauche führen dabei fast fortwährend rotierende Bewegungen aus. Man kann das Wachstum, sowie die Struktur dieser Schlauche, Kugeln u dgl tagelang unter dem Mikroskop verfolgen, wenn man statt Wasser verdünntes Glycerin zusetzt, das Wachstum erfolgt dann, wie es scheint, bedeutend langsamer“ Die Fig 157 u. 158 a—c zeigen von mir selbst bereits in den Jahren 1885—87 (d h während der Versuche über das flüssig-kristallinische Jodsilber) beobachtete Myelinformen des

1) R Virchow, Virchows Archiv 6, 571, 1854

2) H Ambronn, Ber d Kgl sachs Ges d Wissensch. 42, 425, 1890

3) E. v Brücke, Wien Sitzb 79, (3), 267, 1879

Ammoniumoleats<sup>1)</sup>, welche nach G a d<sup>2)</sup> und F a m i n t z i n<sup>3)</sup> erhalten werden, wenn man einen Tropfen kauflicher Ölsäure in wassriges Ammoniak bringt

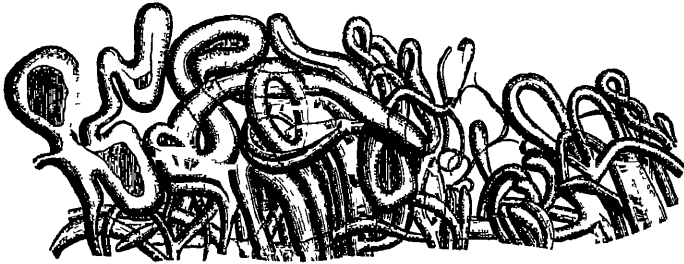


Fig 157

Nach G Q u i n c k e<sup>4)</sup> sollten sie hohle, mit Kristallen und schleimiger Masse gefüllte Sacke und Röhren von Ölsäure sein. Daß es sich um eigenartige Bildungen fließender Kristalle handelt, wurde zuerst von mir erkannt<sup>5)</sup>. Erst in neuester Zeit gelangte ich indes zu völlig klarer Erkenntnis ihrer Struktur, nachdem von C h P W h i t e<sup>6)</sup> nicht nur eine größere Zahl weiterer Fälle von Myelinbildungen aufgefunden, sondern insbesondere auch der Nachweis erbracht war, daß diese Bildungen, nicht, wie man bisher annahm, immer nur an der Grenze zweier aufeinander reagierender oder mindestens in Kontakt stehen-

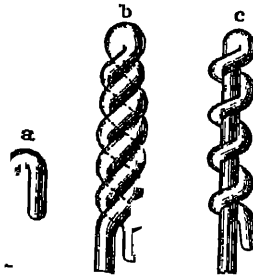


Fig 158

1) O L e h m a n n, Molekularphysik I, 523, 1888, Wied. Ann. 56, 771, 1895 u. Flüssige Kristalle S. 256

2) G a d, Du Bois-Reymonds Arch. f. Anat. u. Phys. 1878

3) F a m i n t z i n, Bull. Acad. St. Petersburg 29, 414, 1884.

4) G Q u i n c k e, Wied. Ann. 53, 630, 1894

5) O L e h m a n n, Wied. Ann. 56, 771, 1895, Flüssige Kristalle S. 253, 1904

6) C h a r l e s P o w e l l W h i t e, Medical Chronicle, March 1908.

der Flüssigkeiten auftreten können, sondern, auch ähnlich wie Kristalle, inmitten einer einzigen homogenen Lösung

Er erhielt solche beim Erhitzen von Cholesterin mit Glyzern, Phosphorsaure, Cetylalkohol, Mono- oder Dipalmitin, ferner, wie ähnlich auch schon Neubauer, Gadua, durch Vermischen der Lösungen von Alkalien mit Fettsäuren oder Cetylalkohol oder durch Eintragen eines Gemisches von Cholesterin und Fettsäure in Wasser

Besonders lehrreich fand ich unter den von White angegebenen Zusammenstellungen ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure zusammengeschmolzen mit Cholesterin und sodann mit Glyzern und etwas Wasser versetzt<sup>1)</sup>. Da die wässrige Lösung die fettigen Substanzen nur in der Wärme einigermaßen aufzunehmen vermag, scheiden sich diese beim Abkühlen in Form öligcr Tropfchen aus, die natürlich genau kugelförmig sind und zwischen gekreuzten Nicols schwarz erscheinen. Plotzlich beobachtet man nun aber bei fortschreitender Abkühlung eine Aufhellung bald dieses, bald jenes Tropfens, die sich anfänglich, solange nur graue Interferenzfarbe auftritt, manchmal auch nur über einen Teil des Tropfens erstreckt. Immer deutlicher erscheint dann ein schwarzes Kreuz, wie es Spharokristalle (Aggregate radialer Fasern) zeigen, und das Grau geht in glänzende Polarisationsfarben über, merkwürdigerweise ganz unabhängig von der Dicke der Tropfen, so daß manche Tropfen Farben erster oder höherer Ordnung zeigen, während andere genau gleich große grau oder noch ganz schwarz erscheinen

Das auffällige Phänomen findet nach meinen Versuchen seine Erklärung darin, daß die Oberflächenspannung die Moleküle flüssiger Kristalle zu richten vermag, wie schon die Existenz der Kristalltropfen beweist, deren innere Struktur bedingt ist durch die infolge der Oberflächenspannung eintretende regel-

1) O. Lehmann, Biolog. Centralbl. 28, 481, 513, 1908 u. Arch. f. Entwicklungsmechanik 26, 483, 1908. Auch das Gemisch Cholesterin, Cetylalkohol und Wasser ist gut brauchbar.



mäßige Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche des Tropfens

Besonders deutlich kann man diese Wirkung erkennen, wenn sich ein flüssiger Kristall von Ammoniumoleat, Paraazoxybenzoesäureäthylester oder dgl infolge seiner geringeren Oberflächenspannung auf der Oberfläche einer in der Lösung befindlichen Luftblase ausbreitet, wie in Fig. 159 dargestellt ist. Zwischen gekreuzten Nicols bemerkt man dann ohne weiteres, namentlich aber beim Drehen des Objekttisches, daß

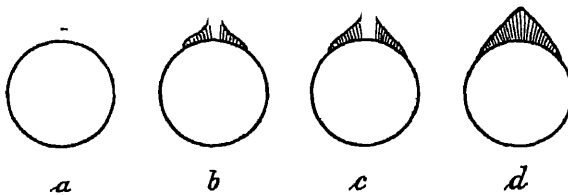


Fig. 159

sich die Auslöschungsrichtungen überall senkrecht und tangential zur Tropfenoberfläche stellen

Bei der Bildung der fraglichen Myelinformen bilden sich nun beim Abkühlen der Lösung, wie bemerkt, zunächst übersättigte Tropfchen, neben oder in welchen sich alsdann flüssige Kristalle ausscheiden, die mit der Tropfenoberfläche in Berührung kommend sich alsbald auf dieser ausbreiten (Fig 160—163). Derart bildet sich ein flüssig-kristallinischer Überzug von gleichmäßiger Dicke mit regelmäßiger Molekularstruktur, einem hohlen Spharokristall entsprechend, wie Fig 163 (Durchschnitt) andeutet

Der isotrop-flüssige Inhalt kann sehr geringfügig, kaum sichtbar sein, so daß das Gebilde als flüssiger Spharokristall mit kleinem flüssigen Einschuß zu bezeichnen

ware Da nun aber ein flüssiger Kristall, wie oben (a S 179) besprochen, das Bestreben hat, Polyederform anzunehmen (spontane Homootropie), so vermag ein kleiner Flüssigkeitseinschluß der Gestaltungskraft nicht zu widerstehen, wird aber dadurch selbst in die Länge gezogen So entsteht eine eigenartige Mißbildung, ein zylindrischer Tropfen, welcher wieder mit einer flüssig-kristallinischen Haut derart überzogen ist, daß die optische Achse allenthalben senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche steht (Fig 164) Zwischen gekreuzten Nicols sieht man entsprechend ein stark verlängertes

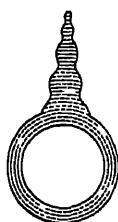


Fig. 160.



Fig 161



Fig 162



Fig 163

Kreuz mit breitem, fast die ganze Länge des Zylinders einnehmendem Querbalken oder bei Drehung um  $45^\circ$  die in Fig 165 dargestellte Figur, wobei der achsiale schwarze Strich durch die Totalreflexion in der achsialen Rohre bedingt ist

Derartige Gebilde sind naturgemäß um so stabiler, je geringer die lichte Weite der Hohlung ist, doch wird bei Vergrößerung derselben schließlich die Oberflächenspannung überwiegend, es entsteht Neigung, in zwei Teile zu zerfallen, wie die Fig 166 und 167 andeuten, wobei aber nicht selten das Gebilde an der Einschnürungsstelle wieder stabil wird, so daß man zwei durch einen zylindrischen Stab oder Faden verbundene Kugeln oder Cylinder erhält Auch kann das Ganze plötzlich zu einer Kugel zusammenschrumpfen, was namentlich dann geschieht, wenn sich der Zylinder infolge einseitigen Wachstums zu einem Ring zusammenbiegt und die Enden in Berührung kommen

Der Vollständigkeit halber sei noch bemerkt, daß K Fuchs<sup>1)</sup> die Erscheinungen auf extensive Oberflächenspannung zurückführen zu können glaubte, was aber der häufig vorkommenden plötzlichen Kontraktion zur Kugel widerspricht

Ebenso betrachtet W o O s t w a l d<sup>2)</sup> negative Oberflächenspannung als Ursache der Myelinformen. Er sagt „Bringt man z. B unter dem Mikroskop einen Brocken festes Cholesterin, Lecithin usw allseitig in Berührung mit Wasser, so vergrößert sich die Berührungsfläche Cholesterin-Wasser zusehends. Es entstehen die bekannten merkwürdigen Auswuchse, Faden, Tropfen usw, die von v o n B r u c k e als „Myelinformen“ bezeichnet wurden

Diese freiwillige Oberflächenvergrößerung geht so lange

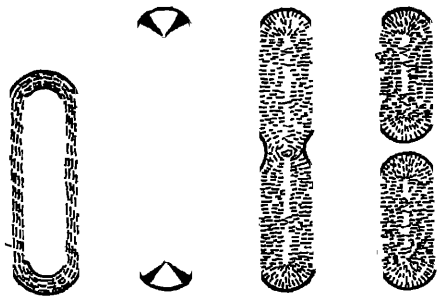


Fig 164      Fig 165      Fig 166      Fig 167

vor sich, bis das Lecithin hoch dispers, ja kolloid geworden ist Analoge „freiwillige“ Oberflächenvergrößerungen in streng zweiphasischen Systemen zeigen z. B auch Ölsäuren in Seifenlösung (freiwillige Emulsionierung) Fernerhin aber gehören zu denselben Vorgängen offenbar die Fälle „kolloider Auflösung“ z. B. von Eiweißkristallen, festen kristallinischen Farbstoffen usw . Schließlich wird man vergeblich nach einer Grenze oder nach „scharfen Unterschieden“ suchen zwischen diesen Vorgängen der freiwilligen dispersen und kolloiden Aufteilung und den „eigentlichen“ Auflösungsprozessen von Stoffen, welche zu molekular- und iondispersen Systemen führen.“ Ein Beweis für die Existenz negativer Oberflächenspannung wird nicht gegeben.

1) O L e h m a n n, Ann d Phys. 20, 72, 1906, Anmerk 1

2) W o O s t w a l d, Kolloidchemie, Dresden 1909, 129 u 296

## XXXIV. Scheinbar lebende Kristalle<sup>1)</sup>.

Die Myelinformen sind nach dem vorigen künstliche Zellen, aber zugleich inhomogene Kristallindividuen. Man kann sie somit als Kristalle bezeichnen, die mit organischen Zellen hinsichtlich des Wachstums Analogien zeigen. Doch die Analogien gehen noch weiter, insofern sie sich auch auf Bewegungsvorgänge erstrecken. Ganz besonders auffällige Erscheinungen dieser Art entdeckte ich bei der flüssig-

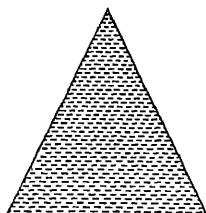


Fig. 168

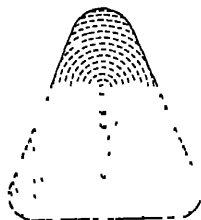


Fig. 169

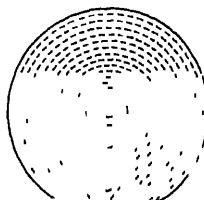


Fig. 170

kristallinischen Modifikation von Vorlanders Parazoxymztsaureathylester<sup>2)</sup>. Aus heißer gesättigter Lösung entstehen hemimorphe Pyramiden, gewissermaßen Aggregate optisch einachsiger Blattchen, wie Fig. 168 andeutet. Kanten und Ecken sind indes gerundet, und von der Mitte der Basis aus zieht sich in der Richtung der Achse ein dunkler Strich, welcher augenscheinlich aufzufassen ist als Kanal isotroper Flüssigkeit wie bei den Myelinformen. Die Molekularstruktur

1) In diesem und dem folgenden Kapitel sind verschiedene Stellen aufgenommen, welche ich ursprünglich für die 7. Aufl. von Fricks phys. Technik geschrieben hatte und die auch zum Teil dort gedruckt sind.

2) O. L e h m a n n, Ann. d. Phys. 19, 22, 1906.

ist deshalb, wie aus Dichroismus und Lage der Auslöschungen zwischen gekreuzten Nicols zu schließen ist, nicht so regelmäßig wie bei Fig. 168, sondern etwa so wie bei Fig. 169, wobei indes wohl in unmittelbarer Nahe des Striches die Blattchen parallel zu demselben gerichtet sind. Bei der Ausscheidung aus minder heißer (also minder konzentrierter) Lösung scheinen sie etwas Lösungsmittel aufzunehmen und hierdurch leichtflüssiger zu werden.

Gleichzeitig wird die Anisotropie bezüglich der inneren Reibung geringer, die Form nähert sich

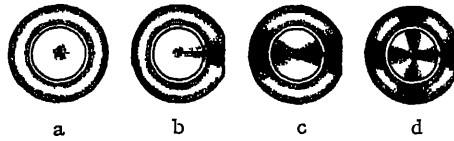


Fig. 171

der Kugelform (Fig. 170), doch bleibt an der der Basis der hemimorphen Pyramide entsprechenden Stelle eine Abplattung, von deren Mitte sich eine eigentümliche Schliere gegen das Kugelzentrum hinzieht, wohl bedingt durch konische Anordnung der Moleküle um die durch den feinen Strich dargestellte isotrope Flüssigkeit. (Fig. 171a zeigt eine solche Kugel in der Richtung der Symmetrieachse, b quer dazu gesehen, c in letzterer Lage in polarisiertem Licht, in welchem wegen des Dichroismus weiße und gelbe (in der Fig. 171c punktierte) Sektoren erscheinen, d zwischen gekreuzten Nicols)

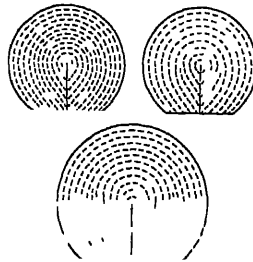


Fig. 172

Zwei solche Kugeln, in übereinstimmender Stellung kopuliert, geben einen einheitlichen Tropfen (Fig. 172 u. 173a), bei abweichender Stellung resultiert ein Tropfen mit zwei Abplattungen (oder mehr, wenn mehr als zwei Tropfen zusammenfließen, Fig. 174 und Fig. 173b), treffen sich aber die beiden Komponenten mit den Abplattungsflächen, so bleiben sie einfach aneinander haften, einen Zwilling oder Doppeltropfen (Fig. 175 und Fig. 173c) bildend, ohne zusammenzufließen.

Auch von selbst können Doppeltropfen entstehen, aus der Abplattungsfläche eines Tropfens kann eine Knospe hervordringen, die leicht abfällt, wenn sie gleiche Größe erreicht



Fig. 173

hat, ein Analogon der Vermehrung durch Knospung bei Lebewesen. Der Doppeltropfen kann sich auch

zu einem bakterienartigen Stäbchen (Fig. 176 und Fig. 177a) ausdehnen, umgekehrt kann sich dieses von selbst teilen nach vorheriger Strukturänderung gemäß Fig. 177a und b.

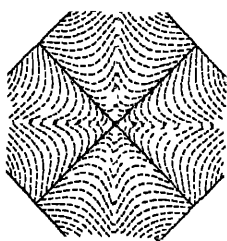


Fig. 174

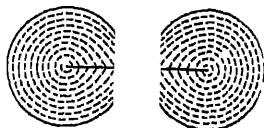
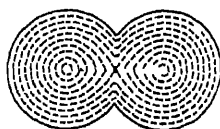


Fig. 175

Wird durch einen schwachen Luftzug eine äußerst geringe Übersättigung der Lösung hervorgerufen, so sieht man zu-

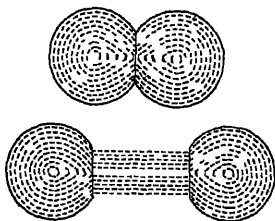


Fig. 176



Fig. 177

weilen plötzlich mit ungeheurer Geschwindigkeit aus dem Punkt in der Mitte von Fig. 177a oder vom Ende des Stüch, in der Mitte der Abplattung bei Fig. 177b einen dünnen langen

Faden hervorschießen, der häufig unter Kontraktion in eine Kugel ebenso plötzlich verschwindet, wie er entstanden ist

Die Bildung solcher Stabchen und Faden ist nicht in der Art aufzufassen, daß etwa die Enden eine Art von Vegetationspunkten mit äußerst großer Wachstumsgeschwindigkeit waren, das durch die Übersättigung zur Ausscheidung kommende Material wird vielmehr naturgemäß auch an den Seitenflächen des Fadens aufgenommen, ohne aber wie bei einem festen Kristall eine Vergrößerung der Dicke hervorzubringen. Die neu aufgenommenen regelrecht orientiert eingelagerten Moleküle drücken den Faden in der Längsrichtung auseinander, die Enden bleiben völlig unverändert. Man kann sich hiervon leicht überzeugen bei dem in Fig 176 dargestellten Fall, indem die beiden Kugeln durch den sich verlängernden Faden immer weiter auseinandergetrieben werden. Bei größeren Kugeln wird der Faden auch aus diesen herausgepreßt.

Das Wachstum vollzieht sich also derart, daß die neu hinzukommenden Moleküle infolge der Adsorptionskraft sich zwischen die vorhandenen hineinschieben und dieselben auseinanderdrängen, d. h. durch eine Art *I n n e n a u f n a h m e*, während ein gewöhnlicher Kristall durch Apposition, d. h. *Anlagerung* der neuen Teilchen auf der Oberfläche, sich vergrößert.

Anscheinend sind die Kristalle nach der Richtung der Symmetrieachse fest, quer dazu flüssig, d. h. sie besitzen in der Querrichtung keine Elastizitätsgrenze, ja sogar nur sehr geringe innere Reibung, denn sie können um Luftblasen herum gebogen werden, ohne deren Form zu beeinträchtigen.

Bei größerer Ausdehnung vollzieht sich das Wachstum nicht gleichmäßig. Dann geht statt eines geraden Stabchens ein wurm- oder schlangenförmiges Gebilde hervor, offenbar, weil bald auf der einen, bald auf der anderen Seite mehr Sub-

stanz aufgenommen wird, also entsprechende Krümmung eintreten muß<sup>1)</sup>)

Bei schwankender Temperatur ändert sich die Krümmung fortwährend, es entsteht eine schlängelnde Bewegung, zu welcher sich auch wohl eine vor- und zurückschreitende gesellt, die vermutlich auf Differenzen der Oberflächenspannung beruht, während die Schlängelbewegung eine Wirkung der molekularen Richtkraft und Atraktionskraft ist, welche die neu ankommenden Moleküle zwischen die vorhandenen hineindrückt<sup>2)</sup>)

Ofters teilen sich die Schlangen in mehrere Stücke, die wieder unter Bildung neuer Schlangen aus-



Fig 178

einanderweichen, oder es schieben sich aus einer Kugel wurmartige Fortsätze von zunehmender Stärke hervor, so daß ein samenfadenartiges Gebilde (Fig 178 c) entsteht, usw.

Die Mannigfaltigkeit dieser Erscheinungen ist so groß, daß man einen von lebenden Mikroorganismen erfüllten Wassertropfen zu sehen glaubt (vgl. die Photographien Fig 179,

1) Zu ruhiger Beobachtung eignet sich der von Jentsch konstruierte, von der Firma E. Leitz in Wetzlar zu beziehende elektrisch heizbare Objektisch, sowie auch der S 256 beschriebene

2) R. Schenck (Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 6, 591, 1910) sagt: „Als Ursache der merkwürdigen Bewegungserscheinungen (der scheinbar lebenden Kristalle) haben wir wohl die Oberflächenspannung an der Grenze zwischen den ausgeschiedenen fließenden Kristallen und der sie umgebenden isotropen Schmelze anzusehen. Sie scheint sich mit der Temperatur ziemlich erheblich zu verändern, da nun in dem Gesichtsfelde auf dem von unten erwärmten, von oben gekühlten Objektträger ein Temperaturgefälle besteht, so haben wir auf ihm auch eine stetige Veränderung, ein Gefälle der Oberflächenspannung, welches natürlich lebhaftige Bewegung und Gestaltsveränderung der ihm unterworfenen Substanz zur Folge hat.“



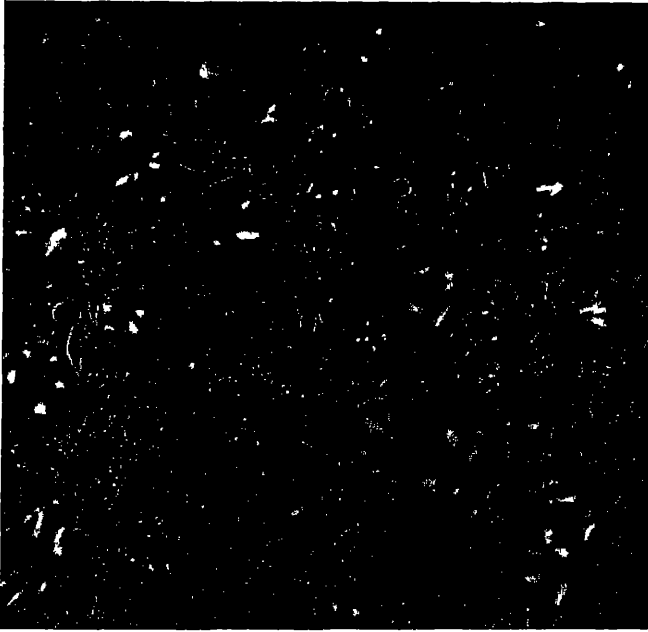


Fig. 179

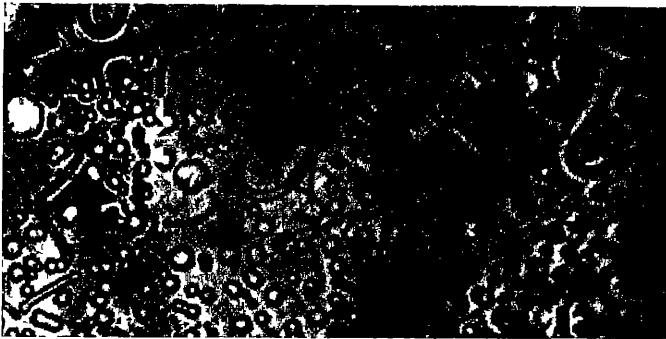


Fig 180

180, 181), in welchem ein tolles Leben und Treiben herrscht, welches auf den sachkundigen Beobachter geradezu

verbluffend wirkt<sup>1)</sup> Prof E Sommerfeld in Tübingen ist es gelungen, diese merkwürdigen Bewegungsvorgänge kinematisch aufzunehmen, so daß sie leicht reproduziert werden können<sup>2)</sup> Möglicherweise ist an dem Wachstum

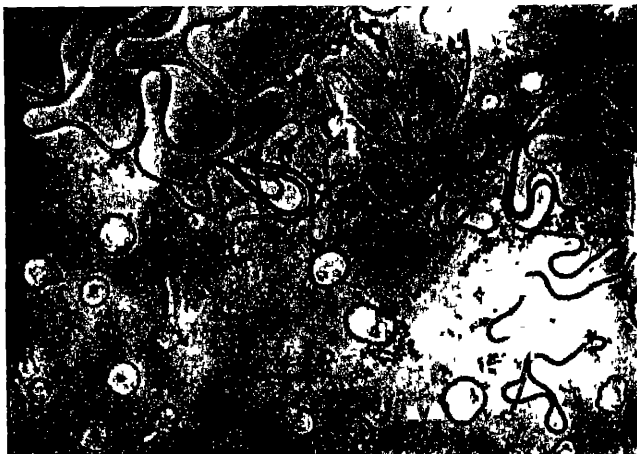


Fig 181

der Myelinformen auch der osmotische Druck beteiligt, da sie eine Art künstlicher Zellen darstellen, gebildet aus flüssig-kristallinen „Niederschlagsmembranen“

„Künstliche Zellen“ aus festen Niederschlägen beschrieb zuerst M Traube<sup>3)</sup> Er gibt folgendes Rezept zur Her-

1) Bezüglich des Näheren siehe O Lehmann, Ann d Phys 19, 22, 407, 20, 63, 1906 und namentlich auch O Lehmann, Die scheinbar lebenden Kristalle, Eßlingen a. N J F. Schreiber 1907 (mit über 100 farbigen Abbildungen im Text, in Form eines Dreigesprächs, Preis 2,20 Mk), und Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens, Leipzig 1908, J. Ambr Barth, 2 Aufl.

2) Die Aufnahmen, passend zu dem kleinen Amateur-Kinematographen der Firma Ernemann in Dresden, sind zu beziehen von Dr Fr Krantz, Rheinisches Mineralien-Kontor in Bonn a. Rh., Herwarthstr 36, zu ca 30 Mk

3) M Traube, Centralbl f med Wissensch 1866, Nr 6, Reicherts u DuBois-Reymonds Arch 1867, S 87, Bot Zeit 1875, S 56

stellung derselben 5 Tle flüssigen Leims ( $\beta$ -Leim), 1 Tl Gelatine, 5 Tle Rohrzucker und eine Spur Kupfersulfat und Eosin werden gemengt, und ein Tropfen der Lösung in konzentrierte Lösung von Gerbsäure eingetragen. Die Membran der sich bildenden Zelle besteht aus gerbsaurem Leim und gerbsaurem Kupfer, nämlich einem Netzwerk fester Partikelchen, dessen kleinere Locher einen der Membranbildner zurückhalten, während die größeren beiden Durchgang gestatten und durch neugebildeten Niederschlag verstopft werden. Da die Zelle wegen Halbdurchlässigkeit der Membran durch den osmotischen Druck aufgetrieben wird, bilden sich neue Locher, die wieder verstopft werden usw., so daß Wachstum der Haut durch Intussuszeption stattfindet wie bei wirklichen Zellen. Der Rohrzucker dient zur Vergrößerung des osmotischen Druckes, also zur Beschleunigung des Wachstums, das Eosin, um die Zelle besser sichtbar zu machen.

Nach Quincke<sup>1)</sup> ist diese Auffassung von Traube unrichtig, es ist nämlich Quincke in einer großen Zahl von Fällen gelungen nachzuweisen, daß die Membran im ersten Stadium flüssig ist und erst nachtraglich erstarrt<sup>2)</sup>.

Sie soll aus Blasen und Schaumzellen bestehen, welche infolge von Spannung (Oberflächenspannung) doppeltbrechend sind, doch ist diese Ansicht unhaltbar, da Flüssigkeiten nicht dauernd doppeltbrechend sein können. Nach den gegebenen Abbildungen liegen genau dieselben Verhältnisse vor wie bei Myelinformen (was auch Quincke selbst betont), und da deren Doppelbrechung unmöglich durch Oberflächenspannung erklärt werden kann, sondern durch eine flüssig-kristallinische Schicht hervorgebracht wird, so folgt, daß gleiches auch für die künstlichen Zellen gilt, vorausgesetzt, daß Quinckes Haute wirklich flüssig, nicht etwa amorph fest sind.

1) G. Quincke, Ann. d. Phys. 7, 679, 1901.

2) G. Quincke, Ann. d. Phys. 7, 714, 9, 21, 824, 995, 1902, 10, 676, 11, 483, 1903, 26, 688, 1908.

Besonders eingehend hat sich L e d u c mit diesen kunstlichen Zellen befaßt<sup>1)</sup> Er empfiehlt Korner aus 1 Tl Zucker



Fig 182

und 1 oder 2 Tln Kupfervitriol bestehend, einzubringen in eine Lösung, bestehend aus 100 Tln Wasser, 10 bis 20 Tln 10 proz Gelatinelösung, 5 bis 10 Tln gesättigter Kochsalz-

<sup>1)</sup> St. L e d u c, Physik Zeitschr 6, 793, 1905.

lösung und 10 bis 12 Tln. gesättigter Ferrocyanalkaliumlösung Die Vegetationen können über 40 cm hoch werden Fig 182 zeigt die Wiedergabe einer von ihm selbst hergestellten Photographie. Bei Verwendung von Natriumbisulfit entstehen Anschwellungen in regelmäßigen Abständen.

Rud Böttger<sup>1)</sup> beschrieb zuerst Silikatvegetationen, welche entstehen beim Einbringen erbsengroßer Stückchen von kristallisiertem Eisenchlorur, Eisenchlorid, Kobaltchlorur, Mangansulfat, Kupfernitrat und Kupferchlorid in eine wässrige Lösung von Natronwasserglas vom spezifischen Gewicht 1,180<sup>2)</sup>

1) R Böttger, Jahresber. d physik. Vereins, Frankfurt a M 1865/66, S 57.

2) Herr Alfred Sedlacek in München, Dachauerstr 15, hatte die Freundlichkeit, mir folgende Rezepte mitzutheilen Als sog Kulturflüssigkeit wird reines Natronwasserglas, dem Volumen nach 6 mal mit Wasser verdünnt, angewendet. Ein Becherglas wird damit angefüllt und Körner in die Mitte gesetzt, welche hergestellt wurden durch Vermengen der nachbezeichneten Gewichtsteile pulverisierter Salze mit der angegebenen Wassermenge und Trocknenlassen an der Luft für moosähnliche Vegetation (moosgrün) 15CuSO<sub>4</sub>, 5FeSO<sub>4</sub>, 5CaSO<sub>4</sub>, 5 Wasser, für algenähnliche Vegetation (braun) 15FeSO<sub>4</sub>, 5CuSO<sub>4</sub>, 5CaSO<sub>4</sub>, 5 Wasser, baum- und strauchartige Vegetation (grüner Stamm, weiße Verästelungen) 10MnSO<sub>4</sub>, 10CuSO<sub>4</sub>, 1FeSO<sub>4</sub>, 5CaSO<sub>4</sub>, 2,5 Wasser, weißblaue Silikatbüschel 10CuSO<sub>4</sub>, 10ZnSO<sub>4</sub>, 10 CaSO<sub>4</sub>, 2,5 Wasser.

Eigentümliche hutpilzartige Vegetationen bei Uransalzen beschreibt H Stadelmann, Wissenschaftl Wochenbeilage der „Magdeburgischen Zeitung“ Nr 12 vom 19 März 1906 Er ließ Uranyl-nitrat (als radioaktiven Körper) mit einem Natronsalz eine Reaktion eingehen und benutzte die wässrige Lösung dieser Salze zur Erzeugung eines elektrischen Stromes Das die Flüssigkeit enthaltende Glasgefäß setzte er außerdem der Einwirkung des Sonnenlichts aus Unter den erhaltenen mannigfach gestalteten Gebilden sind besonders becher- und hutpilzähnliche Formen bemerkenswert Letztere entstanden aus ersteren Man sah bei diesem Vorgange, wie von dem Becher aus sich der Hut dieser Pilzform hervorschob, der immer mehr in die Flüssigkeit sich hinein erstreckte und anfänglich kolbig, schließlich die Form eines richtigen Hutpilzes erhielt (Fig 183) Ganze Stöcke davon bildeten sich, einzelne Individuen bis zu 1 cm groß Sie waren verschiedenfarbig

L. R h u m b l e r<sup>1)</sup> beobachtete eigentümliche, den Myelinformen ähnliche Gebilde bei kleinen Quecksilbertropfen in 2 bis 15 proz Chromsaurelösung (etwa 5 g Chromsaure werden in 100 ccm Wasser eingestreut) Das Quecksilber überzieht sich mit einer festen kristallinischen Decke aus Quecksilberoxydulchromat, die Tropfendecke wird nach einiger Zeit an irgend einer Stelle durchbrochen, und es wächst nun an dieser Stelle eine schlangenformige, unter Umständen außerordentlich lange Rohre hervor<sup>2)</sup> Vermutlich handelt es sich hierbei, ähnlich wie bei den Tonerdedendriten, welche beim Einbringen von Aluminiumamalgam in Wasser entstehen<sup>3)</sup> usw, um Wirkungen der sogen Kristallisationskraft (S 330)<sup>4)</sup>



Fig 183

Betrachtet man die Myelinformen als künstliche Zellen mit flüssig-kristallinischer Haut, so wird verständlich, daß ihre Haut halb-durchlässig ist, weil flüssige Kristalle nur sehr wenig fremde Stoffe (chemisch analog zusammengesetzte, isomorphe) aufzulösen, somit auch durchzulassen vermögen (S 205), diese aber in vollkommenem Maße Beispielsweise könnte flüssig-kristallinisches in Wasser unlösliches Eiweiß wohl eiweißartige Stoffe durchdiffun-

rot, gelb, braun, violett in allen Schattierungen Manchmal war die Haube auf der Außenseite rot, innen blaßrosa, der Strunk gelb mit feinen rötlichen Streifungen Das Wachstum wurde sehr beeinträchtigt, wenn dem Versuche das Sonnenlicht entzogen wurde Künstliches Erwärmen der umgebenden Luft forderte das Wachstum nicht Als Salze eigneten sich Borax, doppeltkohlensaures Natrium, Natriumhydroxyd, ferner Salze von Ammonium, Strontium, Baryum, Rubidium Zur Erzeugung des Stromes diente ein Kohlenstab und ein Stab von Zink, Eisen usw Starke Erhitzung oder Abkühlung unterdrückte die Entstehung der Gebilde

1) L R h u m b l e r, Aus dem Lückengebiet zwischen organischer und anorganischer Materie Wiesbaden 1906, J F Bergmann

2) Vgl auch O L e h m a n n, Wied Ann 11, 701, Fig 50, 1880

3) B i e r n a c k i, Wied Ann, 59, 664, 1896.

4) Siehe O L e h m a n n, Flüssige Kristalle S 137

dieren lassen, nicht aber Wasser usw., obschon nach der gewöhnlichen Auffassung Eiweiß ein kolloidaler, nicht diffusionsfähiger Körper ist, während Wasser als kristalloider Stoff sehr leicht diffundieren mußte

Die Kolloidpartikelchen, aus welchen Niederschlagsmembranen entstehen, können nicht nur feste, sondern auch flussige Kristallchen sein, welche eventuell zu großen kristallinen Membranen von einheitlicher Struktur zusammenfließen, ohne daß Löslichkeit vorliegt, welche sonst Bedingung der Entstehung einheitlicher Kristalle ist. Manche der von Quincke studierten künstlichen Zellen zeigen nach seiner Angabe Polarisationserscheinungen wie flüssige Kristalle. Vielleicht sind diese Zellen mit flüssig-kristallinen Wänden

Es können sogar flussige Kristallchen verschiedener Natur zusammenfließen und so Übergänge zu amorphen Membranen mit akzidenteller Doppelbrechung hervorgehen, wie sie bei Organismen vorkommen. Natürlich sind derartige amorphe Gebilde, welche nicht die Fähigkeit haben, aus Lösungen zu wachsen wie Kristalle, nicht als flussige Kristalle zu bezeichnen. Es ist mir deshalb nicht verstandlich, weshalb mir Wo Ostwald<sup>1)</sup> eine solche Auffassung zuschreibt, indem er sagt

„Es erscheint daher einigermaßen willkürlich, ob man solche Systeme mit „künstlicher“ Vektorialität mit O. Lehmann<sup>2)</sup> und P. P. von Weimarn<sup>3)</sup> als flüssig-kristallinische bezeichnen will oder nicht“

Diese Zellen mit amorphen Membranen, die sich aus flüssigen Kristallchen durch Zusammenfließen bilden, ermöglichen aber die zu Anfang (S. 51) betonten Schwierigkeiten, welche sich einem Vergleich des Wachstums von Organismen mit dem von Kristallen entgegenstellen, zu beseitigen, vor allem die Schwierigkeit, daß sich Organismen aus unlöslichen Substanzen aufbauen.

1) W. O. Ostwald, Kolloidchemie, Dresden 1909, S. 125

2) O. Lehmann, Verh. d. D. phys. Ges. 10, 321, 406, 1908

3) P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 3, 166, 1908

## XXXV. Wachstum von Lebewesen.

Von selbst drängt sich nunmehr die Frage auf Gibt es auch wirklich lebende flüssige Kristalle?

Die Beantwortung setzt natürlich eine klare Vorstellung darüber voraus, wodurch sich ein Lebewesen von einem toten Objekt ähnlicher Form unterscheidet<sup>1)</sup>

M. Verworn<sup>2)</sup> äußert sich „Man hat bei der Vergleichung der Organismen mit den anorganischen Substanzen mit Vorliebe den Fehler begangen, den Organismus einem Kristall gegenüberzustellen, statt ihn mit einer Substanz zu vergleichen, die ähnliche Konsistenz, überhaupt ähnliche physikalische Verhältnisse bietet, wie die lebendige Substanz, also etwa mit einer dickflüssigen Masse“

Heute nach Entdeckung der flüssigen und weich-plastischen Kristalle kann dieser Einspruch nicht mehr aufrecht erhalten werden, um so weniger, als gerade die Stoffe, welche besonders schöne fließende und flüssige Kristalle bilden, zu den Bestandteilen des Protoplasmas gehören

1) Julius Hensel betrachtet die Bazillen als lebende weiche Kristalle (s. das Leben, seine Grundlagen und die Mittel zu seiner Erhaltung, Makrobiotik, Rheumatismus und Tuberkulose, sämtlich Leipzig, O. Borggold, Poststr. 14), worauf mich Hr. Dr. H. Hollender in Neustadt (Mecklb.) aufmerksam machte Über v. Schröns Ansicht der Bildung von Kristallen aus Embryonen siehe M. Benedikt, Kristallisation und Morphogenese, Wien 1904. Bezüglich der älteren Ansichten von Vogelsang u. a. siehe oben S. 55

2) M. Verworn, Allgemeine Physiologie, II. Aufl., Jena G. Fischer, 1897, S. 121



E Albrecht<sup>1)</sup> sagt „Weit entfernt, bloßes Brenn- und Reservematerial zu sein, sind diese Stoffe (Myelin und myelinogene Körper) bei allen wesentlichen morphologisch beobachtbaren Lebensprozessen und in fast allen protoplasmatischen Bildungen so konstant anzutreffen, daß ihnen schon deswegen eine hervorragende Rolle bei ihrem Zustandekommen vindiziert werden muß. Wie ich bei verschiedenen Gelegenheiten zu zeigen versucht habe, sind sie außerdem für ein Verständnis physikalischer Vorgänge an und in Zellen so unentbehrlich, daß sie erfunden werden mußten, wenn sie nicht gefunden worden waren . . . Im voraus sei wieder betont, daß ich Myelin hier rein als morphologischen Begriff fasse, und es vorläufig wenigstens direkt für verfehlt halten wurde, eine chemische Substanz mit diesem Namen zu identifizieren. Myelinogene Substanzen sind dann natürlich alle jene Stoffe, aus denen unter den entsprechenden Verhältnissen Myelinbildungen hervorgehen können.“

Nach E Overton<sup>2)</sup> sind die Zellwände der lebenden Zellen im allgemeinen undurchlässig für gelöste anorganische Salze, dagegen durchlässig für zahlreiche organische Stoffe, insbesondere diejenigen, welche in Lipoiden wie Lecithin, Cholesterin, Öl usw. leicht löslich sind, was ebenfalls für eine gewisse Verwandtschaft mit diesen spricht.

Ein wesentlicher Unterschied besteht aber in der Art der Nahrungsaufnahme und des Wachstums. Bei Organismen kommt dabei nicht einfach, wie bei festen Kristallen physikalische Lösung und Ausscheidung in Betracht, denn die Substanz der Organismen ist unlöslich. Das Wachstum, die Ausscheidung von neuem Material erfolgt deshalb anscheinend nicht in kristallinischer Anordnung und zwar, da amorphe Körper nicht wachsen können, in Form scheinbar struktur-

1) E Albrecht, Centralbl. f. patholog. Anatomie 15, Ergbd. (6) 95, ferner (7) 88, (8) 10, 1904. (Über die Bedeutung myelinogener Substanzen im Zelleben.)

2) E Overton, Pflügers Arch. 92, 115, 1902.

loser Gallerten. Doch wäre wirklich keine Struktur vorhanden, so ließe sich wieder nicht verstehen, weshalb der Organismus ganz von selbst eine bestimmte Form annimmt, weshalb eine Wachstumsachse äußerlich auftritt und weshalb diese Struktur z. B. beim Umherfließen einer Amöbe sich immer von selbst wiederherstellt.

Auch diese Schwierigkeit ist beseitigt durch Entdeckung der flüssigen Kristalle, denn auch die Struktur einer flüssig-kristallinen Masse stellt sich infolge der Homöotropie immerfort wieder her und selbst unlosliche Niederschläge, die durch chemische Reaktionen entstehen, müssen, falls sie aus fließenden Kriställchen bestehen, vermöge der Homöotropie nach und nach einheitliche Struktur annehmen, selbst wenn die Kriställchen aus verschiedenen Stoffen bestehen, wie z. B. Ammoniumoleat, Lecithin und Magdalarot. Flüssige Kristalle wachsen, wie bemerkt, auch lediglich durch Zusammenfließen.

V. v. Ebner<sup>1)</sup> sagt: „Viele Eier, darunter das fertige menschliche Ei, zeigen in lebendem Zustande eine anscheinend fast flüssige Beschaffenheit ihres Protoplasmas. Das als besonderer Inhaltskörper unterscheidbare Keimblaschen schwimmt, wie immer man das Ei drehen mag, als spezifisch leichter Bestandteil nach oben, die kleineren Dotterkörnchen des Protoplasmas zeigen schwingende oder tanzende Bewegung, wie sie an feinverteilten Niederschlägen in Flüssigkeiten als Brownsche Molekularbewegung bekannt ist, der ganze Einhalt strömt, wenn man die durchsichtige Eihülle sprengt, wie eine Flüssigkeit aus und nur eine dünne Schicht der Dotterrinde haftet an der Innenfläche der Eihülle. Was lag näher als der Schluß, daß dem Einhalt eine feste Struktur nicht zu kommen könne! Und doch wäre dies sicher ein Trugschluß. Neuere Erfahrungen haben ergeben, daß räumlich verschiedene Bezirke des Eies für ganz bestimmte Teile des Tierkörpers vorher bestimmt sein können, was undenkbar

<sup>1)</sup> V. v. Ebner, Das Strukturproblem der lebenden Substanz. Rektoratsrede, Wien 1907.

ware, wenn das Ei, wie eine Flüssigkeit, überall dieselbe Beschaffenheit hatte. Bei Säugetiereiern hat W. Flemming die festen Teile des Eiprotoplasmas als feine körnige Faden gesehen und zwar nicht nur an gehärteten, sondern auch an lebenden Objekten “

Schon die Vorstellung, ein Lebewesen könne flüssigen Aggregatzustand haben, erscheint uns ungereimt. Wie sollten wir z. B. unsere eigenen geistigen Funktionen ausüben können, wenn unser Leib flüssig wäre? Unser ganzes Vorstellungsvermögen beruht auf der Möglichkeit der Unterscheidung von rechts und links, vorn und hinten, oben und unten. Wir stützen uns dabei auf die Richtungen, die durch unseren Körper gegeben sind und durch dessen Festigkeit oder Elastizität erhalten werden. Fehlte die Festigkeit, wäre der Körper eine flüssige Masse, so konnte auch, sollte man meinen, von solchen festen Richtungen keine Rede sein, gegen welche unser Denkvormögen sich gewissermaßen stützen konnte<sup>1)</sup>. Die „Linke-Hand-Dreifingerregel“, welche die elektro-dynamischen Wirkungen bestimmt, die „Rechte-Hand-Dreifingerregel“, die uns die Richtung des Induktionsstroms gibt, sind für einen „flüssigen Menschen“ unfaßbar. In einer Flüssigkeit gibt jede Stelle, gegen welche wir uns stützen wollen, nach, alles fließt, es fehlt die Kraft, welche eine bestimmte Richtung festhalten konnte — wenigstens scheinbar.

Ein Lebewesen ist ferner, eben weil seine Funktionen von einer Zentralstelle aus geleitet werden, eine Einheit, es ist ringsum abgeschlossen und kann nicht wie ein Flüssigkeitstropfen in eine größere Flüssigkeitsmasse diffundieren, sich immer mehr verdünnend. Es gibt keine lebende Lösungen.

1) Das Organ, welches uns die Empfindung der Körperhaltung vermittelt, besteht aus den drei Bogengängen im Ohre. Vermutlich finden in diesen bei Neigung des Kopfes nach dieser oder jener Seite Verschiebungen statt, die von den Nerven empfunden werden. In einer flüssigen Körpermasse könnte naturgemäß ein solches Organ nicht existieren.

Bringt man einen Öltropfen an die verwaschene Grenze von Wasser und Alkohol, so ist er nach der Seite des Wassers scharf begrenzt, nach der Seite des Alkohols nicht, er geht diffus in diesen über. Solche „halb begrenzte Tropfen“, wie ich sie nannte<sup>1)</sup>, sind bei lebender Materie nicht möglich, wenn sie auch im übrigen ganz einem Flüssigkeitstropfen gleichen mag. Eine Amöbe, in ganz gleichartiges Eiweiß gebracht, diffundiert nicht in dieses, sondern bleibt ein geschlossenes Ganzes, so daß man an jeder Stelle angeben kann, wo die Grenze gegen die tote Materie, wo das leblose Eiweiß ist<sup>2)</sup>, es gibt keine halb begrenzten Lebewesen.

Bekanntlich sind die Lebewesen im allgemeinen Aggregate von Zellen, aber auch eine einzelne Zelle ist kein homogener Körper. Während ein flüssiger Kristall nach beliebiger Deformation durch spontane Homöotropie (d. h. durch die Richtkraft seiner Moleküle) immer wieder normale Struktur annimmt, kann dies von einer Zelle oder auch nur von dem Protoplasma nicht gelten. Pfeffer<sup>3)</sup> z. B. sagt: „Wie eine Uhr mit dem Einstampfen aufhört eine Uhr zu sein, obgleich Qualität und Quantität des Metalls unverändert bleibt, so ist auch mit dem Zerreiben eines Schleimpilzes, eines jeden Protoplasten, das Leben und alles damit Verkettete unwiederbringlich vernichtet, obgleich in diesem Gemische nach Qualität und Quantität dieselben Stoffe vereinigt sind wie zuvor.“

Überaus kompliziert kann überdies die Struktur des Protoplasmas nicht sein. So äußert sich z. B. Rhumbler<sup>4)</sup>: „Nach neueren Berechnungen ist im ultramikroskopischen Gebiete gar kein Platz mehr für komplizierte Mechanismen vorhanden, da im kleinsten sichtbaren Teilchen (etwa  $\frac{1}{20} \mu$ )<sup>5)</sup>

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 43, 516, 1891.

2) Dies gilt auch für Knochen, Zähne, Fingernägel usw.

3) Pfeffer, a. a. O., Bd I, S. 3.

4) L. Rhumbler, in Verhandl. d. Ges. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1904, S. 92.

5) Das Ultramikroskop (s. Frick, physik. Technik, 7. Aufl. Bd II (2) S. 1528) gestattet noch Partikelchen von etwa 1 Milliontel Milli-

unsere heutigen Mikroskope nach Errera nur etwa 1000, nach Hendrik etwa 1250 Eiweißmoleküle denkbar sind“

R. Altmann<sup>1)</sup> definiert das Protoplasma als eine Kolonie von Bioblasten, deren einzelne Elemente wie Bakterien, sei es nach Art der Zoogloea, sei es nach Art der Gliederfäden, gruppiert und durch eine indifferente Substanz verbunden sind. Ähnlich, wie eine einzelne vom Organismus losgeloste Zelle nicht dauernd leben kann (weil sie sich nicht zu ernähren und zu schützen vermag), so ist auch der Bioblast keines isolierten Lebens fähig, er stirbt mit der Zelle ab, in ihr aber vermehrt er sich durch Teilung („Omne granulum e granulo“, Granulattheorie)

Nach M. Münden<sup>2)</sup> unterscheidet sich die Bewegung der Granula in typischer Weise von der Brownschen Wimmelbewegung gleich großer Karminkorner<sup>3)</sup> „Letztere schieben sich sozusagen zitternd oder rollend vorwärts Granula haben aber eine ganz spezifisch peitschende rüttelnde Bewegung, etwa wie sich lagernde aber noch peitschende Sperma-

meter zu erkennen Es gibt Bakterien, welche nur mit dessen Hilfe deutlich wahrnehmbar gemacht werden können, welche somit aus nur sehr wenig Molekülen bestehen.

1) R. Altmann, Die Elementarorganismen Leipzig 1894, Veit u. Co.

2) M. Münden, Der Chitonoblast. Leipzig 1907, J. A. Barth

3) Nach H. Molisch (Verh. d. d. phys. Ges. 5, 582, 1907) läßt sich die Brownsche Bewegung infolge der Beugungserscheinungen auch mit freiem Auge sehen, speziell bei dem Milchsäure in Gewächshäusern häufig gezogenen Euphorbia splendens Man hält in deutlicher Sehweite den Objektträger vertikal oder etwas schief, läßt das Sonnenlicht schief einfallen und beobachtet in durchfallendem Lichte Bei richtiger Stellung taucht zur Überraschung des Beobachters die Molekularbewegung der Harzkügelchen auf und gibt sich in einem eigenartigen Flimmern, lebhaftem Tanzen und Wimmeln der in prachtvollen Interferenzfarben erscheinenden mikroskopischen Teilchen kund Auch Tusche in Wasser fein gerieben eignet sich Darüber, daß mittels eines gewöhnlichen Mikroskops die Bewegung auch bei Rauch, Salmaaknebel usw. gesehen werden kann, siehe O. Lehmann, Molekularphysik, Bd. II, S. 5, 1889

tozoen. Sie können lange in ihrer gewöhnlichen Schwimmlage, der Länge nach von oben nach unten eingestellt, so daß die Spitze als Punkt erscheint, an genau demselben Fleck verharren und dennoch heftig peitschende Bewegungen ausführen "

Außer den Bioblasten kommen auch minder kleinen Teilen der Zelle die Fähigkeiten des Wachstums, der Assimilation und der Selbstteilung zu<sup>1)</sup> Dahin gehören z B Zellkern, Chromosomen, Chromatinkugeln, Centrosomen, Stärkebildner (Chromatophoren), Chlorophyllkörner, Farbkörner (Trophoplasten), Muskelfibrillen usw.<sup>2)</sup>

Man könnte einen einzelnen Bioblasten mit einem Kristall vergleichen Wenn auch seine Struktur noch ähnlich kompliziert sein wird wie die eines Bakteriums, so ist sie doch wesentlich einfacher als die der Zelle oder gar des ganzen Organismus, es zeigt sich also immerhin eine Annäherung an die Kristallstruktur.

Übereinstimmung zeigt sich darin, daß ein Bioblast wachsen kann wenn auch nur bis zu gewisser Größe, denn amorphe Körper wachsen nicht (vgl S 134)

C Doelter<sup>3)</sup> sagt „Der Kristall, das anorganische Individuum, hat auch, wie das organische eine bestimmte Grenze, welche seinem Wachstum gezogen ist, über eine gewisse Größe wächst er nicht hinaus, ist diese erreicht,

1) O Hertwig, Allgemeine Biologie, Jena 1906, G Fischer, S 53

2) Wiesner nannte die kleinsten lebenden Teilkörper der Zelle Plasome, Darwin Keimchen, de Vries Pangene, Weismann Biophoren usw Die Entstehung der Muskelfibrillen ist nach v Ebner so zu denken, daß die Zelle unter Kernvermehrung selbständig sich verlängert und dann von außen nach innen fortschreitend Fäserchen in wohlgeordneten Reihen abscheidet, bis endlich mit Ausnahme der Zellkerne und relativ spärlicher Protoplastenreste die ganze Zelle in kontraktile Fäserchengruppen bezw Muskelsaulchen sich umgewandelt hat

3) C Doelter, Aus dem Grenzgebiete des Organischen und Anorganischen Rektoratsrede, Graz 1906, S 9

so muß sich wie beim Organismus ein zweites Individuum bilden“

Ursache der begrenzten Größe von Kristallen ist nach meinen Erfahrungen in manchen Fällen fremde Beimischung, wenigstens kann man künstlich durch solche die Größe der Individuen reduzieren (Vgl S 133)

Immerhin zeigt sich ein gewisser Unterschied Das Wachstum eines Kristalles ist reversibel, er kann sich unter wenig geänderten Umständen wieder auflösen, der Bioblast nicht Am ehesten wäre ein Vergleich möglich mit irreversibeln (monotropen) Umwandlungen unter Vermittelung eines Lösungsmittels oder besser irreversibeln chemischen Aufzehrungserscheinungen



Fig 184

So scheint sich z B das Wachstum eines Starkekorns (Fig 184a) aus einem Leukoblasten (b) zu vollziehen Offenbar findet in letzterem, welcher gallertartige Konsistenz hat, eine chemische Reaktion statt, welche Übersättigung in bezug auf Stärke erzeugt Bildet sich der Spharokristall von Stärke an der Oberfläche, so wächst er infolge der Kristallisationskraft aus dieser heraus, ähnlich wie ein Chlorkalkumkristall auf Kieselsauregallerte, welche in heißgesättigter Chlorkalkumlösung erzeugt wurde (s S 331), es entsteht ein exzentrisches Starkekorn, dessen Schichtung sich durch sukzessive Apposition verschieden beschaffener Schichten erklärt

Die Bildung einer Perle im Mantel einer Perlmuschel scheint ein gleichartiger Vorgang zu sein, die Bildung eines Spharokristalls von kohlensaurem Kalk vermischt mit andern, insbesondere organischen Substanzen<sup>1)</sup> In manchen Fällen dürfte sich auch die Zellulosemembran einer Zelle in analoger Weise aus dem Protoplasma ausscheiden, wie besonders da-

1) Die Bildung ähnlicher Körner bei Polypen beschreibt E Warren, Ann of the Natal Gov Museum I (2) March, 1907

raus hervorgeht, daß da, wo Leisten entstehen, eine besondere Anhaufung des Protoplasmas stattfindet, daß bei Plasmolyse (Kontraktion des Protoplasmas bei Salzzusatz) die Abscheidung einer neuen Membran erfolgt, und daß sich bei Teilung einer Zelle jede Tochterzelle mit einer neuen Membran umgibt. Ferner konstatierte N o l l die Apposition von farblosen Wand-schichten an die durch Berlinerblau gefarbte Zellwand von *Caulerpa*. Bei *Citrus Pandanus* kann man beobachten, wie Kalziumoxalatkristalle, die sich der Zellhaut angelagert haben, von neu abgeschiedenen Zellhautschichten überdeckt werden usw., bei *Oedogonium* z. B. erfolgt aber das Wachstum der Zellhaut bei der Teilung durch Streckung, also Einlagerung oder Intussuszeption.

Während früher als Hauptunterschied zwischen Kristallen und Organismen betrachtet wurde, daß erstere durch Apposition wachsen, letztere durch Intussuszeption, muß das Wachsen der „Kristallwürmer“, der beschriebenen schlangenförmigen, fließenden Kristalle des Paraazoxymizitsäureäthylesters (S. 268) als Wachstum durch eine Art Intussuszeption bezeichnet werden.

Eine andere Art Intussuszeption bei Kristallen beruht auf Quellung. Quellbare Eiweißkristalle z. B. nehmen Wasser auf, welches sich chemisch mit der Kristallsubstanz verbindet unter Erzeugung einer Pseudomorphose der wasserhaltigen Substanz nach der wasserfreien. Dabei bleibt nicht nur die äußere Form im wesentlichen erhalten, sondern auch die Struktur, indem die neugebildeten Hydratmoleküle sich in regelmäßiger Stellung einlagern, wie in anderen Fällen von Pseudomorphosenbildung und bei polymorpher Umwandlung (Vgl. S. 202).

Im Grunde genommen ist wahrscheinlich diese Art Intussuszeption nur Apposition, d. h. Wachstum der Mizellen durch solche. Die Nahrung diffundiert in die Gallerte ein, wird dort chemisch verändert und veranlaßt die Mizellen zu wachsen und sich vermoge der Kristallisationskraft (molekulare Richtkraft) auseinanderzudrängen. Gleichzeitig sinkt die Konzen-



tration der Lösung, so daß das den Diffusionsstrom veranlassende Konzentrationsgefälle erhalten bleibt. Gewöhnlich wird diese Art der Intussuszeption, die natürlich auch bei plastischen Kriställchen möglich ist, als die bei Organismen vorkommende betrachtet.

Daß Zellwand und Protoplasma gallertartig, d. h. porös sind, schließt man daraus, daß aus sehr verdünnter Lösung von Methylenblau letzteres durch beide hindurch diffundiert, ohne sie zu färben oder das Leben zu beeinträchtigen, und erst im Zellsaft niedergeschlagen wird, wo infolgedessen mit der Zeit immer stärkere Anhaufung eintritt. Enthält das Wasser 0,01 Proz. Zitronensaure, so wird es nicht aufgespeichert. Entsteht statt des Niederschlags ein löslicher Körper, welcher ebenfalls durch Plasma und Zellhaut diffundieren kann, so wandert dieser beständig heraus, weil für ihn die Konzentration im Zellsaft groß, im äußeren Wasser Null ist. Man hat also zwei gleichzeitige in entgegengesetzter Richtung verlaufende Diffusionsströme, welche aber sich nicht zu einem Kreisprozeß verbinden.

Man nennt das Eindiffundieren von Nährstoffen und deren Umwandlung in Stoffe, wie sie der Organismus braucht, *Assimilation*, das Herausdiffundieren der unbrauchbaren Produkte *Dissimilation*. Bei „Giften“ ist letztere unzureichend.

Die Anhaufung von Giftstoffen zeigt sich (nach Pauli) sehr schön bei den von Nageli entdeckten „oligodynamischen“ Erscheinungen. Bringt man *Spirogyren* in reines Wasser, welches vorher vorübergehend mit metallischem Kupfer, Silber und Quecksilber in Berührung gewesen ist, so sterben die Zellen nach mehrstündigem Verweilen darin ab, selbst wenn dieses Wasser noch mehr als 100-fach verdünnt wurde. Ähnlich verhalten sich manche Bakterien. Nach Bokorny genügen Verdünnungen von 1:1 Milliarde bei Kupfer-, Silber- und Quecksilbersalzen, um Mikroorganismen zu schädigen und schließlich zu toten. Die Wirkung der Gifte erinnert an entsprechende Vorgänge bei Kristallen.

Durch Aufnahme völlig fremder (nichtisomorpher) Stoffe kann geradezu gründliche Störung der Struktur und völlige Mißbildung hervorgerufen werden, welche z. B. mit dem Entstehen von Geschwulsten, Insektenstichen, Krebswucherungen und mit den verschiedenen sonstigen Wirkungen von Vergiftungen bei Organismen vergleichbar sind

Der K o p u l a t i o n zweier einzelliger Organismen entspricht die Kopulation zweier Kristalltropfen, in beiden Fällen besteht aber nur die „Möglichkeit“ der Vereinigung, unter Umständen (vermutlich infolge der Störung durch Beimischungen) tritt keine Verschmelzung ein (Schichtkristall-Tropfen, s. S. 238)<sup>1)</sup>

Ganz wie im Reiche der Organismen auch K r e u z u n g möglich ist, d. h. Bildung von Bastarden bei Paarung verschiedener Arten, oder von Blendlingen bei Paarung verschiedener Rassen, so können durch Kopulation flüssiger Kristalle verschiedener Natur, d. h. durch mechanische Vermischung verschiedener Substanzen, Mischkristalle entstehen, deren Struktur ähnliche Abnormitäten zu zeigen pflegt, wie dies im Fall der Kreuzung beobachtet wird.

Bei polymorpher Umwandlung können sich Form und Struktur eines Kristalls von selbst ändern, doch pflegen die neuen Moleküle in regelmäßiger Orientierung gegen die früheren aufzutreten, so daß auch der neue Kristall regelmäßig gegen den früheren gestellt ist und gewissermaßen eine verschobene Form darstellt. Ähnliches zeigt sich auch in der Entwicklung mancher Organismen, eine Unstetigkeit, die als „G e n e r a t i o n s w e c h s e l“ bezeichnet wird. Der Schmetterling ist regelmäßig orientiert gegen die Puppe, diese gegen die Raupe, aus welcher sie entstanden ist.

1) Auch Zusammenfließen zweier Öltropfen findet unter Umständen nur schwierig statt. So beobachtete ich beim Auftropfen von kaltem Paraffinöl auf warmes, daß die Tropfen im Sphäroidalzustand blieben und beim Zusammenstoßen in Schwingungen gerieten wie elastische Bälle, ohne sich zu vereinigen.

Die Regenerationsfähigkeit, die man geneigt sein konnte, als hervorragendes Merkmal der Organismen zu bezeichnen, findet sich auch bei Kristallen wieder und war schon oftmals, lange vor Entdeckung der flüssigen und scheinbar lebenden Kristalle, der Anlaß, an eine Verwandtschaft von Kristallen und Lebewesen zu denken. Ein beliebiges Fragment eines Kristalls in übersättigte Lösung gebracht, heilt wieder zu einem vollkommenen Kristall aus im Gegensatz zu einem Stück eines amorphen Körpers, welches nicht wachsen kann.

H. Przibram<sup>1)</sup> sagt „Sehr schön läßt sich die Regeneration des einen Ecks beraubten farblosen Kalialaunkristalls demonstrieren, indem man denselben einige Zeit in eine offen stehende Chromalaunlösung einhängt; die fehlende Ecke erscheint dann mit violetter Farbe aus Chromalaun ergänzt.“

„Ein Hämoglobinkristall aus Pferdeblut wächst, halbiert vor unseren Augen, unter dem Mikroskop wieder zu einem ganzen heran.“

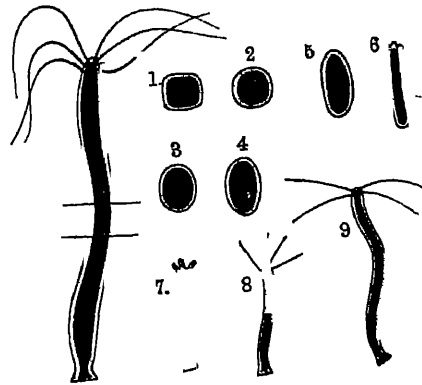


Fig. 185

Selbst bei kompliziert gebauten Organismen ist Regeneration möglich, wie z. B. Fig. 185 (aus E. Korschelt, Regeneration u. Transplantation, Jena 1907) zeigt, welche die Wiederganzung des kleinen durch die beiden parallelen Linien angedeuteten, durch zwei quer geführte Schnitte aus dem Körper eines Süßwasserpolyphen (Hydra) herausgeschnittenen Stückes in neun aufeinanderfolgenden Stufen (1 bis 9) darstellt.

1) H. Przibram, Die Regeneration als allgemeine Erscheinung in den drei Reichen, Naturw. Rundschau, 21, Nr. 47, 48 u. 49, 1906.

Einem Molch wächst sogar ein abgeschnittenes Bein wieder nach usw. Je junger das Exemplar, um so besser und rascher die Regeneration. Sie erlischt mit der Wachstumsfähigkeit. Bei vielen Tieren (Seeigel, Molch usw.) lassen sich die Eier vor der Furchung (Selbstteilung) ohne Schädigung mechanisch zerlegen, und jede Hälfte ergibt eine verkleinerte Ganzbildung. Bei Mollusken ist dies allerdings nicht der Fall, man erhält nur ein halbes Individuum, indes kann man sich dies nach H. Driesch<sup>1)</sup> dadurch erklären, daß im zweiten Fall das Protoplasma nicht hinreichend leicht verschiebbar ist. In der Tat gelang es bei Froscheiern, je nach den äußeren Umständen, aus einer isolierten Blastomere (Hälfte) des zweizelligen Stadiums einen halben oder einen kleinen ganzen Frosch zu erhalten.

H. Przibram sagt: „Wenn man freilich einen Kristall durch Aufstellen auf eine Schnittfläche mechanisch an der Ausbildung der Ganzform hindert, liefert er ebenso eine Halbform, wie das Froschei, dessen eine Zelle des Zweizellenstadiums durch die anliegende getotete zweite Blastomere an der Abkuglung gehindert wird, einen halben Froschembryo.“

Bei Pflanzen gelingt echte Regeneration seltener, da nach einem Eingriff „Adventivbildungen“ entstehen, doch läßt sie sich (nach H. Przibram) auch hier nachweisen, z. B. bei Spaltung eines Blattes im jugendlichen Zustande.

Am ehesten ist natürlich Regeneration einfacher Bioblasten derjenigen bei Kristallen zu vergleichen. Immer aber stößt sie auf die Schwierigkeit, daß ein abgetrenntes Stück im allgemeinen nicht imstande ist, der Schnittfläche die für die Regeneration erforderlichen Nährstoffe zuzuführen. Aus diesem Grunde kann man namentlich bei höheren Tieren, deren Zellen infolge weitgehender Arbeitsteilung die Fähigkeit verloren haben, alle Funktionen auszuüben, Regeneration nur in sehr geringem Maße beobachten.

<sup>1)</sup> H. Driesch, *Rivista di Scienza*, Bologna, Zanichelli, I, 265, 1907.

Auch bei einem einzelligen Organismus wird die vollkommene Regeneration unmöglich, wenn der verstümmelte Teil keinen Zellkern mehr besitzt, da er dann nicht mehr befähigt ist, Nahrung aufzunehmen. Wird z. B. (nach A. Gruber, 1886) eine Amöbe A (Fig. 186) in eine kernhaltige (a) und eine kernlose Hälfte (b) zerlegt, so nimmt das kernhaltige Stück (Ba) alsbald die typische Amöbenform wieder an, bewegt sich in der gewöhnlichen Weise und nimmt Nahrung

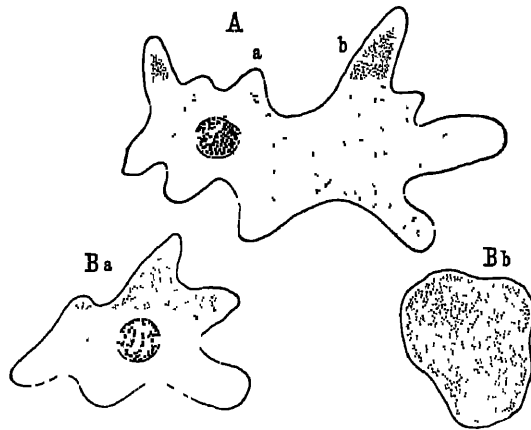


Fig. 185

auf, das kernlose Teilstück dagegen bewahrt die Fähigkeit, Pseudopodien auszusenden, nur noch kurze Zeit, rundet sich dann ab und geht schließlich zugrunde.

Die Selbstteilung der Zellen ist in der Regel<sup>1)</sup> mit gleichzeitiger Teilung des Zellkernes verbunden, die Regeneration der Teilstücke zu vollständigen Zellen begegnet daher keiner Schwierigkeit.

Als Grund der Selbstteilung scheinbar lebender Kristalle wurde das Überschreiten einer bestimmten Dicke der flüssigkristallinen Wandschicht relativ zum Durchmesser des

1) Es gibt indes auch Plasmotomie ohne Kernteilung z. B. bei den von M. Auerbach untersuchten, die Drehkrankheit von Fischen verursachenden amöbenartigen Parasiten.

isotropen Inhalts vermutet (S 266) Ob ähnliche Umstände die Zellteilung veranlassen, ist nicht bekannt. Der Vorgang scheint hier ein sehr komplizierter zu sein Die Kerne spielen dabei eine Hauptrolle (*Karyokinese*) Das am meisten charakteristische Merkmal der Lebewesen ist die Eigentümlichkeit derselben, sich automatisch fortzupflanzen Gewöhnlich geschieht dies durch *Befruchtung* Obschon dieselbe noch keineswegs aufgeklärt ist, scheint sie sich doch den Kopulations- und Regenerationsvorgängen anzuschließen <sup>1)</sup>.

Zu den Regenerationsvorgängen gehört ferner auch das *Keimen* Ein Analogon des Keims bildet der Kristallisationskern Ein Kristallstaubchen, das Jahrtausende untätig gelagert haben kann, wird zum Keim, wenn es in übersättigte Lösung gebracht wird, aus welcher sich ohne diesen Keim keine Kristalle ausscheiden wurden Der Erfolg des Einpfens solcher Kristallkeime gleicht auch äußerlich dem Erfolg des Impfens von Nahrungsgelatine durch eingebrachte Bakterien Im letzteren Fall werden allerdings auch chemische Reaktionen ausgelöst, doch gilt dies ebenso für einen Kristallkeim, der die Umwandlung einer Kristallmodifikation in eine andere (z B mehr oder weniger wasserhaltige oder chemisch isomere z B von Pseudochlorcarbostyryl <sup>2)</sup>) veranlaßt, oder die Störung eines chemischen Gleichgewichts

Als sehr wesentlicher Unterschied tritt freilich zunächst hervor, daß ein Kristall von selbst aus einer Lösung entstehen kann, ein Bioblast dagegen einen *Keim* erfordert. Im allgemeinen ist allerdings auch für die Kristallbildung ein Keim, ein Kristallisationskern erforderlich, und beim Fehlen solcher kann starke Übersättigung eintreten, immerhin kann ein Kristall unter Umständen von selbst entstehen, während Urzeugung unmöglich zu sein scheint Nimmt man Ent-

1) J L o e b, Über den chemischen Charakter des Befruchtungsvorganges, Leipzig, W. Engelmann 1908, und Untersuchungen über künstliche Pathenogenese, Leipzig, Ambr Barth 1906, ferner H ä c k e l, Praxis und Theorie der Zellen- und Befruchtungslehre, Jena, Fischer 1899

2) Siehe O L e h m a n n, Molekularphysik I, 601, 1888

wicklung der Erde aus dem gluhendflüssigen Zustand an, so mußte allerdings einmal Leben von selbst entstanden sein. Es ließe sich auch denken, daß früher andere Bedingungen vorhanden waren, die wir heute nicht mehr herstellen können, z B höhere Sonnentemperatur, die intensive ultraviolette Strahlung bewirkte, wie wir sie heute nicht einmal künstlich zu erzeugen vermögen, eben wegen der Unmöglichkeit der Gewinnung entsprechender Temperaturen usw <sup>1)</sup>

1) Vgl ferner H D r i e s c h , Die „Seele“ als elementarer Naturfaktor, Leipzig 1903, W Engelmann — V v E b n e r , Das Strukturproblem der lebenden Substanz, Wien 1907.

## XXXVI. Latentes Leben und Seele.

Infolge der fortwährenden Energieerzeugung gehört zum Leben beständiger Stoffwechsel, Assimilation und Dissimilation, selbst wenn die Grenze des Wachstums erreicht ist und keine weiteren Stoffe zum Aufbau des Organismus nötig waren.

Man hat darum oftmals ein Lebewesen mit einer Flamme verglichen, deren Existenz und Wesen eben gerade in der fortwährenden Zufuhr von Brennstoff und Beseitigung der Verbrennungsprodukte beruht<sup>1)</sup>

Ob dieser Vergleich wirklich zutrifft, erscheint fraglich, insofern bei demselben Individuum der Stoffwechsel sehr verschieden intensiv sein kann (z. B. bei voller Lebenstätigkeit und im Winterschlaf), es wäre sogar denkbar, daß es ein latentes Leben gibt, bei welchem gar kein Stoffwechsel stattfindet<sup>2)</sup>

Eine uberaus merkwürdige Beobachtung machte Leeuwenhoek (1719) bei den Barentierchen, milbenartigen, mit Nervensystem, Verdauungsapparat usw.

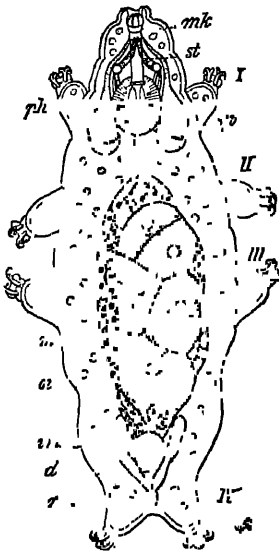


Fig 187

1) Siehe auch W Roux, Umschau 10, 141, 1906

2) Verwoorn, „Die physiologische Bedeutung des Zellkerns“ in Pflügers Archiv 51, 1 ff, 1891



ausgestatteten kleinen Tierchen (Fig 187<sup>1</sup>), die z B in Dachrinnen leben Verworn berichtet darüber

„Solange diese sonderbaren Tierformen im Wasser sind, entfalten sie sämtliche Lebenserscheinungen in derselben Weise wie andere Tiere Isoliert man sie aber und läßt sie auf einer Glasplatte langsam eintrocknen, so sieht man, wie ihre Bewegungen, je mehr das Wasser verdunstet, um so trager werden, bis sie schließlich, sobald der Tropfen eingetrocknet ist, ganz aufhören Alsdann schrumpft der Körper allmählich vollkommen ein, die Haut wird runzelig und bildet Falten, die Form des Tieres verliert sich bis zur Unkenntlichkeit, und einige Zeit, nachdem es eingetrocknet ist, kann man das Tier von einem Sandkornchen kaum mehr unterscheiden (Fig 188). In diesem eingetrockneten Zustande können die Tiere viele Jahre lang liegen bleiben, ohne daß sie die geringste Veränderung durchmachen. Benetzt man sie wieder mit Wasser, so quillt der Körper wieder auf und streckt sich, die Falten und Runzeln verschwinden langsam,



Fig 188.

die Extremitäten treten hervor, und bald hat das Tier seine normale Körperform wiedergewonnen Anfangs bleibt es noch still liegen, aber je nach der Dauer der Trockenzeit, bald schon nach einer Viertelstunde, bald erst nach mehreren Stunden treten zunächst langsame, träge, dann kraftigere Eigenbewegungen auf, die allmählich häufiger werden, bis nach einiger Zeit das Tier unbeholfen von dannen kriecht, um nach langem Schläfe sein Leben an dem Punkte wieder fortzusetzen, wo es unterbrochen war “

„Bei den eingetrockneten Tieren, die isoliert auf einer reinen Glasplatte aufgehoben werden, ist eine Aufnahme von fester und flüssiger Nahrung von selbst ausgeschlossen,

1) Aus Verworn, Allg Physiologie, 2 Aufl., Jena 1897  
G Fischer, S 133

und ebenso leicht überzeugt man sich durch direkte Beobachtung, daß auch keine Abgabe von festen oder flüssigen Stoffen stattfindet.“

Daß aber auch nicht einmal eine Atmung, d. h. eine Aufnahme von Sauerstoff und eine Abgabe von Kohlensäure nötig ist, hat K o c h s<sup>1)</sup> nachgewiesen an Samen, die er in möglichst stark evakuierten zugeschmolzenen Glasrohren mehrere Monate aufbewahrte. Auch mittels der feinsten Methoden ließ sich nicht die geringste Spur ausgeatmeter Kohlensäure oder sonst eines anderen Stoffwechselproduktes in den Rohren nachweisen, dennoch waren die Samen lebensfähig geblieben, denn sie keimten nach ihrer Aussaat.

Nach Arrhenius<sup>2)</sup> ist sicher, daß sowohl Samen von einigen höheren Pflanzen, wie Sporen von einigen Bakterien (z. B. Milzbrandbakterien) mehrere — etwa 20 — Jahre ihre Keimfähigkeit erhalten können. Am Jenner-Institut in London sind Versuche mit Bakteriensporen gemacht worden, die man 20 Stunden bei einer Temperatur von  $-252^{\circ}$  (in flüssigem Wasserstoff) hielt. Ihre Keimfähigkeit wurde nicht zerstört. Macfadyen in London zeigte, daß Mikroorganismen 6 Monate lang bei etwa  $-200^{\circ}$  (in flüssiger Luft) erhalten werden können, ohne ihre Keimkraft zu verlieren, ja die Versuche sind noch auf längere Zeit ausgedehnt worden mit demselben Resultat.

Daß im Laufe langer Zeit in Samenkörnern eine Veränderung vor sich geht, beweist nichts für einen Stoffwechsel in denselben, denn auch amorpher Schwefel oder vulkanisierter Kautschuk verändern sich allmählich und der „sogen. Mumienweizen“ in ägyptischen Königsgräbern war vermodert, aus gleichem Grunde wie auch jede andere organische Substanz unter gleichen Umständen vermodert wäre. Daß das Leben des Keimlings lediglich in „Aufzehrung“ der vorhandenen Eisubstanzen bestehe ohne jede äußere Stoffaufnahme oder

1) W. Kochs, Biolog. Centralbl. 10, 673, 1890.

2) Arrhenius, Das Werden der Welten, Leipzig 1907, S. 200.

Abgabe, entspricht nicht dem Begriff des „Stoffwechsels“, welcher im Keimling nur langsamer verlaufen soll

Im Grunde genommen waren hiernach, wenn es wirklich ein latentes Leben gibt, Übergänge zwischen Körpern, die (wie Saiten usw.) bei geeigneter chemischer Einwirkung eine Art Muskelkraft auszuüben vermögen und scheinbaren Lebewesen denkbar. Man konnte sogar hoffen, eine Art von künstlichem Muskelmotor aus solchen Körpern zu konstruieren, und ihn ähnlich wie eine Dampfmaschine durch Zufügung geeigneter Regulatoren zu konstanter oder sich selbsttätig diesen und jenen Bedürfnissen anpassender Arbeitsleistung zu befähigen.

In dieser Hinsicht weichen aber die Meinungen weit auseinander.

Schon Aristoteles, der Begründer der Physik, welcher in diese auch die Biologie einbezogen hat, war überzeugt, zur Erklärung der Lebenserscheinungen sei noch eine besondere Lebenskraft, die *Entelechie*, anzunehmen. Auf gleichem Standpunkt steht die moderne Biologie.

L. Kathariner, der Biologe der katholischen Universität Freiburg i. Schw., schreibt<sup>1)</sup>:

„In dem Organismus sind während seines Lebens dieselben chemisch-physikalischen Kräfte tätig wie die, welche außerhalb desselben den entsprechenden Prozessen zugrunde liegen, sie folgen denselben Gesetzen von der Erhaltung des Stoffes, der Energie und der Zunahme der Entropie wie sie. Aber mit ihnen allein sind die Lebenserscheinungen noch nicht erklärbar. Es bleibt ein Rest, der, dem Energiegesetz entzogen, weil er keine Energie ist, nicht durch Umwandlung aus einer andern Energieform entstanden ist — *Omne vivum ex vivo* — und beim Tode restlos verschwindet. Dieses Etwas läßt dann und dort und so die chemisch-physikalischen Kräfte in Wirksamkeit.

<sup>1)</sup> L. Kathariner, Wissenschaftliche Beilage zu der Berliner Zeitung „Germania“ 1907 Nr. 36, S. 287, 5. September 1907.

treten, wann und wo und wie es der Existenz des Lebewesens und der Art dient. In seinem Vorhandensein oder Fehlen liegt der wesentliche und noch nie und von niemand überbrückte Unterschied zwischen *le b e n d* und *u n b e l e b t*. Man nenne es, wie man wolle, Entelechie (Aristoteles und die Scholastik), Lebenskraft (im Sinne des Neovitalisten), Seele oder sonstwie, der Name tut nichts zur Sache, es ist da und kann nur dem verborgen bleiben, der sein ‚Beherrschen‘ des Lebens nicht kennt oder nicht kennen will.“

Der mathematisch denkende Physiker hat aber das Bedürfnis, sich von der Beherrschung an starre Gesetze gebundener Kräfte durch die Entelechie eine deutlichere Vorstellung zu machen, als sie in diesen Äußerungen zum Ausdruck kommt, um so mehr, als keineswegs alle Biologen in dieser Hinsicht übereinstimmen<sup>1)</sup>

Vor allem erscheint „zweckmäßige“, auf „Erhaltung des Individuums“ gerichtete Regulation der Vorgänge durch eine „unteilbare Seele“ nicht das Wesen des Lebens

Ein nicht ganz reifer Apfel, der vom Baume fällt, hat nicht die Fähigkeit, sich dauernd zu erhalten, vor allem zu ernähren, aber er ist deshalb nicht tot, denn er reift bei minimalem Stoffwechsel im Keller weiter aus. Ein ausgeschnittenes Froschherz pulsiert noch lange weiter, wenn Salzwasser hindurchgeleitet wird. Abgeschnittene Froschschenkel kommen durch galvanische Ströme oder Induktionsschläge noch lange in Zuckungen, obschon sie keinerlei Nahrung aufnehmen und nicht die „unteilbare“ Froschseele enthalten können.

Verfolgt man (nach Verworn) ein abgeschnittenes Stück Protoplasma, das keinen Kern besitzt, dessen Schicksal also besiegelt ist (vgl. S. 289), unter dem Mikroskop, so kann man sich überzeugen, wie es nur ganz allmählich von seinem normalen Verhalten zum völligen Stillstand aller Lebenserscheinungen übergeht.

<sup>1)</sup> Vgl. Zur Strassen, Verh. d. Ges. D. Naturf. u. Ärzte, 1907, S. 140 u. Ebbinghaus, Abriß der Psychologie, Leipzig 1908

Abgeschnittene Pseudopodien von Rhizopoden fließen zuerst zu einem rundlichen Tropfchen zusammen, das aber alsbald wieder neue Pseudopodien ausstreckt, die auch noch Nahrungsorganismen fangen, aber nicht mehr die Fähigkeit haben, sie zu verdauen. Noch stundenlang sind die Bewegungen normal und auch die Reizbarkeit ist erhalten. Erst ganz allmählich werden die Pseudopodien nur noch eingezogen, während keine neuen mehr ausgestreckt werden. Aber noch am nächsten Tage kann man äußerst langsam verlaufende schwache Formenänderungen feststellen und erst nach einigen Tagen zerfällt das Protoplasmatropfchen unter Aufquellung zu einem locker zusammenhängenden Kornerhaufen. Ein frisch abgeschnittenes Pseudopodium einer Amöbe kann auch ohne weiteres wieder mit der Hauptmasse zusammenfließen, daran anheilen, während es nach erfolgter Veränderung aufgezehrt wird, wie irgendein anderes Stückchen nahrhafter Substanz<sup>1)</sup>.

Nach O. Hertwig und H. Poll (1907) können bei Mäusen Geschwulststückchen, die 18 Tage im Eisschrank gelegen haben, mit Erfolg auf gesunde Mäuse transplantiert, d. h. eingeheilt werden, müssen also noch Leben besitzen, obwohl sie allmählich aufgezehrt (resorbiert) werden<sup>2)</sup>.

Den Zustand zwischen einer irreparablen Schädigung und dem wirklichen Tode nennt man *Nekrobiose*. Man kann immerhin die Regulation der Funktionen während dieses Zustandes, falls sie auch nicht zur Erhaltung des Individuums führt, oder falls, wie bei transplantierten Hautstückchen, von einem Individuum überhaupt nicht gesprochen werden kann, einer Seele zuschreiben. Doch wie sollte die Seele regulierend wirken? Sowohl beim Wachstum wie bei den Bewegungs Vorgängen handelt es sich um chemische Prozesse. Die Muskelkraft läßt sich, wie weiter unten gezeigt wird, direkt als

1) P. Jensen, Pflügers Archiv 62, 172, 1895.

2) Selbst ausgeschlagene Zähne können zuweilen wieder eingeheilt werden, wenn auch ohne Verbindung mit den Nerven.

chemische Federkraft auffassen, oder als elektrodynamische Wirkung bewegter Elektronen. Sollte die Seele imstande sein, in diese Elektronenbewegung einzugreifen?

Betrachten wir den ganz einfachen Fall einer Zelle, welche einerseits ausläuft in eine Nervenfaser, etwa eine lichtempfindende Faser, andererseits in eine Muskelfaser, so wird sich, sobald das lichtempfindliche Ende durch einen Lichtstrahl gereizt wird, der Reiz mit einer Geschwindigkeit von ca. 60 m per Sekunde in der sensibeln Nervenfaser fortpflanzen, und in der Zelle angekommen, dort einen Reflex erzeugen, der mit derselben Geschwindigkeit von der motorischen Faser bis zum Muskel fortgeleitet wird, so daß dieser nach Ablauf der durch die ganze Wegstrecke bedingten Zeit in Tätigkeit kommt. Insofern konnte der Vorgang mit dem Fortschreiten irgendeiner chemischen Umwandlung verglichen werden. Aber das Ratselhafte ist, daß in der Zelle, wie wir aus eigener Erfahrung wissen, eine *E m p f i n d u n g* ausgelöst werden kann, daß sich das Lebewesen des Reizes und seiner Willensäußerung *b e w u ß t* wird. Mechanisch läßt sich dies nicht deuten.

D u B o i s - R e y m o n d (1894) sagt: „Die anatomische Kenntnis des Gehirns, die höchste, die wir davon erlangen können, enthüllt uns darin nichts als bewegte Materie. Durch keine zu ersinnende Anordnung oder Bewegung materieller Teilchen aber läßt sich eine Brücke ins Reich des Bewußtseins schlagen.“ Er kommt deshalb zu dem Schluß: „Ignoramus et ignorabimus.“

D e s c a r t e s hält bekanntlich die Fähigkeit, zu empfinden und zu denken, für den klarsten Beweis der Existenz einer Seele: *cogito, ergo sum!*

Doch auch in dieser Hinsicht zeigt sich eine Verschiedenheit der Meinungen. So äußert sich z. B. F r M a u t h n e r<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> F r M a u t h n e r, „Nord und Süd“, Deutsche Monatsschrift von Paul Lindau, Heft 326, S. 214 u. „Beiträge zu einer Kritik der Sprache“, 2. Aufl., Bd. I, 243, 662, Stuttgart 1906, Cotta.

ein Vertreter des Hylozoismus „Es ist für mich gar kein Zweifel, daß der Kristall in der kurzen oder langen Zeit seiner Entstehung oder seines Wachstums allen irgend möglichen Definitionen des Lebens entspricht, daß der werdende Kristall lebt, daß erst der fertige Kristall tot, unorganisch ist. Ja vielleicht lebt so ein Kristall noch Jahrtausende nach seinem Werden in einer Art von Winterschlaf Wachstum, Nahrungsaufnahme ist dem werdenden Kristall eigen Er habe keine Empfindung? Was wissen wir von der Empfindung einer Pflanze, von der Empfindung eines Protisten? Mit welchem Rechte behaupten wir, daß der werdende Kristall kein Innenleben habe? Zum mindesten besitzt der Kristall das, was ich nicht anders als Gedächtnis für seine Form nennen kann!“

„Das Ichgefühl ist eine Täuschung, ist die Täuschung der Täuschungen. Ist aber das Ichgefühl, ist die Individualität eine Lebenstauschung, dann bebt der Boden, auf welchem wir stehen, und die letzte Hoffnung auf eine Spur von Weltkenntnis bricht zusammen .. Wir werden mit unserer armen Menschensprache die Frage der Individualität nicht lösen“

„Man kann die Seele zehnmal nachgewiesen haben als ein leeres Wortgespenst, der Begriff bleibt dennoch wichtig für die Geschichte des menschlichen Denkens . Die Geschichte des Seelenbegriffs ist eine unendlich langsam wachsende Einsicht in seine Widersprüche“

## XXXVII. Atomseelen.

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich in bezug auf den Sitz der Seele. Den Ergebnissen der physiologischen Forschung zufolge kann dieser nicht irgend ein Punkt etwa des Gehirns sein, wie man früher annahm, als man der Seele als etwas Immateriellem keine räumliche Ausdehnung zuerkennen wollte. Der Sitz kann nur das ganze Gehirn, einschließlich des Nervensystems, bei niedrigen Organismen die ganze Körpersubstanz sein.

Ebbinghaus (a. a. O., S. 13) äußert sich hierüber: „Die Seele empfängt sozusagen die ihr aus der Außenwelt zugetragenen Erregungen an räumlich weit auseinander gelegenen Stellen des Gehirns, verschieden je nach den peripherischen Organen, von denen sie herkommen. Und sie greift ein in das materielle Getriebe wieder von räumlich weit auseinander gelegenen Stellen des Gehirns, verschieden je nach den Muskelgruppen, die sie anzusprechen hat. Alle diese verschiedenen Stellen stehen untereinander in Verbindung, aber nirgendwo geschieht sie durch die Vermittlung eines gemeinsamen eng umschriebenen Zentrums.“

(S. 33) „Von einem punktuellen Seelensitz kann auch nicht entfernt die Rede sein. Weder ziehen die in das Gehirn oder überhaupt das Zentralnervensystem einstrahlenden Nervenbahnen einem gemeinsamen Zentrum zu, in dem nun eine unausgedehnte Seele mit ihnen allen in Verbindung treten könnte, noch kommen die ausstrahlenden Bahnen von einem solchen Zentrum her. Die Zuordnung der seelischen Funktionen an verschiedene Gehirnteile entspricht



vollkommen der an der Peripherie des Körpers in seinen Sinnes- und Bewegungsorganen durchgeführten Arbeitsteilung. Eine gewisse Provinz des Großhirns, eben die anatomisch mit den Augen verbundene Rinde des Hinterhauptlappens, dient psychisch dem Sehen, den Gesichtsempfindungen und Gesichtsvorstellungen, eine andere Provinz, anatomisch dem Ohre zugehörig und im Schläfenlappen gelegen, steht im Dienste des Hörens. Das Scheitellhirn hat mit den Tastempfindungen und Tastvorstellungen zu tun, sowie mit den von Bewegungen der Glieder herrührenden Empfindungen, andere Gebiete sind je den Geruchs- und Geschmacksempfindungen zugeordnet. Von den vorderen Partien des Scheitellhirns weiter nehmen die Anstöße zu willkürlichen und zweckvoll kombinierten Bewegungen der Extremitäten und des Rumpfes ihren Ausgang, von anderen Stellen aus werden die Bewegungen der Augen, der Sprachwerkzeuge u. a. — immer im Dienste des seelischen Lebens — hervorgebracht.“

(S. 18) „Blutleere des Gehirns bewirkt Ohnmacht, also ein Aussetzen des geistigen Lebens, Krankheiten oder Verletzungen des Gehirns sind im allgemeinen begleitet von Störungen des seelischen Lebens, und umgekehrt geistige Störungen von Veränderungen in der Struktur des Gehirns. Narkotische oder giftige Stoffe, wie Alkohol, Kaffee, Morphin, die die seelischen Äußerungen beeinflussen, tun dies vermittelt ihrer Wirkung auf das Nervensystem.“

Im allgemeinen ist ferner zunehmende Größe und Entwicklung des Gehirns in der aufsteigenden Tierreihe verbunden mit größerer Höhe und größerem Reichtum des geistigen Lebens. Aus dem verstärkten Blutzufuß zum Gehirn geht hervor, daß bei geistiger und seelischer Anstrengung chemische Prozesse stattfinden, d. h. chemische Energie verloren geht, welche in der geleisteten Arbeit zum Vorschein kommt. Aber ähnlich wie etwa bei der Erzeugung von Wirbelströmen die hervorgebrachte elektrische Energie alsbald wieder verschwindet und in Wärme übergeht, so

auch hier Wir können nur das Endprodukt, die Wärme, messen und konstatieren, daß sie in Übereinstimmung mit dem Gesetze der Erhaltung der Energie sich befindet <sup>1)</sup> Ein mechanisches Äquivalent der Geistestätigkeit anzugeben, ist nicht möglich, weil wir sie nicht messen können

Aus dem vorstehenden kann man anscheinend mit Ebbinghaus (a a O, S 39) schließen. „Seele und Nervensystem sind nicht zwei getrennte und nur äußerlich in Wechselwirkung stehende Parteien, sie sind nur eine Partei, sind ein und dasselbe Reale, nur dieses einmal so, wie es unmittelbar von sich selber weiß und für sich ist, das andere Mal so, wie es sich anderen gleichartigen Realen darstellt, wenn es von diesen erleidet, was wir gesehen werden oder getastet werden nennen.“

Ähnlich äußert sich W Wundt (a a O, Bd. III, S 764) „Es gibt keine Objekte, die wir Körper, neben anderen, die wir Geister nennen, analog wie es Pflanzen und Tiere gibt Ebensovwenig sind die psychischen Eigenschaften als eine allen Formen des physischen Seins zukommende Eigenschaft anzusehen.“ S 767 „So hat, kurz gesagt, die Naturwissenschaft die ganze allumfassende Erfahrungswelt rein vom Standpunkte der Objekte aus, die Psychologie hat dieselbe Erfahrungswelt nur vom Standpunkte des wahrnehmenden, fühlenden und wollenden Subjektes aus zum Gegenstand“

Ein Bakterium, welches sich fortgesetzt durch Teilungen vermehrt, stirbt eigentlich nicht, es hört nur als Individuum auf zu existieren Wirklicher Tod tritt nur ein, wenn wir

1) Bei Hunden hat Rubner durch die sorgfältigsten und im ganzen über Wochen sich erstreckenden Messungen gefunden, daß die in einer längeren Versuchsperiode von einem Tier abgegebene Wärmeenergie bis auf  $\frac{1}{2}$  Proz (d h bis auf die unvermeidlichen Fehler solcher Untersuchungen) mit dem Energiewert der assimilierten Nahrung übereinstimmt Zu gleichem Ergebnis kam Altwater beim Menschen, nämlich bei fünf akademisch gebildeten Personen unter verschiedenen Umständen, z B bei verschiedener Ernährung, bei körperlicher Ruhe verbunden mit geistiger Tätigkeit und bei körperlicher Arbeit.

z B durch starkes Erhitzen die chemische Zusammensetzung zerstören In diesem Sinne zeigt sich wieder eine Analogie zu Knstallen, denn auch hier tritt nur durch chemische Änderung, Übergang in eine andere Modifikation usw, vollige Zerstörung ein.

Bildet nun die Seele in obigem Sinne mit dem Leibe eine Substanz, so muß sie auch mit diesem teilbar sein Dies bietet aber der Vorstellung erhebliche Schwierigkeiten<sup>1)</sup>.

Dr Fr K u h n schreibt über die Teilung der Seele eines Bakteriums<sup>2)</sup> sehr anschaulich „Während ich (das Bakterium) diese Zeilen schreibe, habe ich mich schon einige hundert Male gespalten, so daß ich gar nicht mehr weiß, ob ich noch Ich bin oder ein anderer Daß dieses Sichspalten kein sehr angenehmer Vorgang und mit mancherlei Unbehaglichkeit verbunden ist, kann sich nur der vorstellen, der selbst schon einmal mitten durchgeschnitten worden ist Man wächst, dehnt sich in die Länge, dann kommt ein Gefühl von Engigkeit, als wenn man platzen sollte, und plötzlich gibt es einen Knacks Eben war man noch einer, auf einmal ist man zwei Ehe man Zeit zur Überlegung hat und sich in diese neue Rolle des doppelten Bewußtseins recht hineinfinden kann, geht das Spiel schon wieder von neuem an.“

Indes nicht nur die Selbstteilung kommt in Betracht, auch nicht allein die Teilung niedrigster Lebewesen

Wir haben beispielsweise im Garten einen Regenwurm ausgeschaufelt und zufällig mit dem Spaten entzweigeschnitten. Beide Halften kriechen fort und heilen wieder zu normalen Wurmern aus Welche Hälfte enthält nun die Seele? Ist die Seele, falls sie kein Stoff ist, durch das stoffliche Werkzeug, den Spaten, ebenfalls entzweigeschnitten worden? Oder — wir schneiden mit dem Messer einen Zweig von einem

1) O L e h m a n n , Flüssige Kristalle, Leipzig 1904, S. 249, Anm 2

2) In einem Aufsatz, betitelt „Aus dem Tagebuche eines Bakteriums“ (Für alle Welt 13, 1906, 1907)

Weidenbaum und pflanzen ihn in die Erde. Er wächst zu einem neuen Baum aus. Haben wir mit dem Zweig auch ein Stück der Baumseele abgeschnitten und ist diese mit dem Zweig gewachsen und wovon, falls sie nicht Materie ist?

Wird der Inhalt eines Froscheies ohne sonstige Beschädigung desselben in zwei Teile zerquetscht (weniger korrekt als drastisch ausgedrückt), so entwickeln sich darin zwei Frosche, wie wenn ein in der Mutterlauge wachsender Kristall in zwei Teile gespalten worden wäre. Es muß also auch die Froschseele zerquetscht worden sein. Daß der ausgewachsene Frosch nicht einfach in zwei Hälften zerschnitten werden kann, deren jede sich wieder zu einem ganzen Frosch regeneriert, liegt nach den Forschungen von H. Przibram<sup>1)</sup>, abgesehen von Verblutung usw., lediglich daran, daß die Zellen an der Schnittfläche infolge der Arbeitsteilung die Fähigkeit verloren haben, alle die Stoffe zu liefern, die für die Neubildung erforderlich sind, kurz gesagt, der Grund ist mangelhafte Ernährung.

Denken wir also an Uhlands mit dem Sabel gespaltenen Turken, so wäre Identität von Tier- und Menschenseele angenommen, auch hier der Tod nur durch die mangelhafte Ernährung verursacht. Insofern aber die Ernährung für einen Moment noch zureicht (Nekrobiose), muß man annehmen, daß im Prinzip beide Hälften zunächst noch leben, daß also auch die Seele gespalten wurde, das Schwert somit eine neue Seele geschaffen habe. Erfolgt der Tod, so steigen nicht eine, sondern zwei Seelen zum Himmel auf, falls nicht etwa der Schnitt schrag geführt ist und die Seele der mehr vom Kopf enthaltenden Hälfte zur Holle fährt<sup>2)</sup>.

Der hervorragende Biologe, H. Driesch<sup>3)</sup>, äußert sich

1) H. Przibram, Archiv für Entwicklungsmechanik 22, 207, 1906, Naturw. Rundschau 21, Nr. 47, 48, 49, 1906 und Das Wissen für Alle 1906, S. 451, 467 und 483.

2) O. Lehmann, Frankfurter Zeitung vom 14. Januar 1907, Nr. 14.

3) H. Driesch, Vitalismus, Leipzig 1905.

darüber „Wir kennen bis jetzt Entelechie nur in Verbindung mit materiellen Dingen, mit Körpern, nicht ohne solche, obschon sie uns keine „Eigenschaft“ des Materiellen ist. Die Frage, wo an materiellen Körpern sie insbesondere ihren „Sitz“ habe, ist müßig. Von Bedeutung ist dagegen die Einsicht, daß sie sich mit der Zertrennung der mit ihr verbundenen Körper, z. B. bei der Eibildung, der Knospung, bei künstlichen Teilungen, zugleich teilt, aber dabei „ganz“ bleibt. Man darf sich in Hinsicht der Entelechie gar nichts irgendwie „vorstellen“ wollen<sup>1)</sup>“

Dieselben Schwierigkeiten, welche das Verständnis der Teilung bezüglich der Existenz der Seele berührt, liegen auch bei der Kopulation vor. Was geschieht mit den Seelen zweier

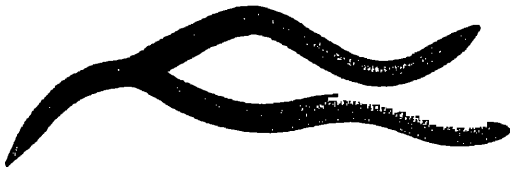


Fig 189

einzelliger Organismen, wenn sie zu einem Individuum verschmelzen? Der Verfasser des oben erwähnten Tagebuchs eines Bakteriums hat vergessen, die Empfindungen zu schildern, wenn zwei liebende einzellige Wesen nicht nur bildlich, sondern in realster Wirklichkeit durch Kopulation ein Herz und eine Seele werden

Auch hier sind die Schwierigkeiten dieselben, wenn die Kopulation nicht automatisch, sondern künstlich erfolgt. Es bietet keine Schwierigkeit, einen Zweig eines Baumes auf einen anderen zu pflanzen. Verschmelzen dabei die beiden Baumseelen?

Man kann Teile zweier verschiedener Würmer zu einem Individuum aneinanderheilen, selbst solche verschiedener Arten. Die Fig 189 zeigt seitliche Einpflanzung eines

1) H. Driesch, Die „Seele“ als elementarer Naturfaktor, Leipzig 1903, W. Engelmann  
Lehmann, Flüssige Kristalle

Schwanzstückes bei einem Regenwurm nach Joest, Fig 190 die Vereinigung zweier Kopfstücke, Fig 191 die Bildung eines ringförmigen Wurmes aus zwei Schwanzstücken. Durch Zerschneiden entstand ein aus drei Teilstücken bestehender Wurm<sup>1)</sup>

H Przi bra m gelang es, die Halften von roten und gelben Haarsternen (Polypen) zusammenzuheilen. Harrison konnte nach der Methode von Born,



Fig 190

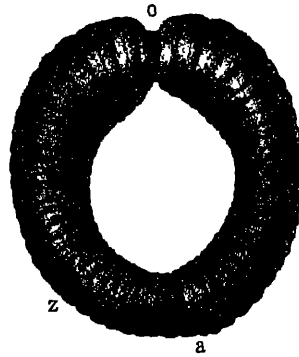


Fig 191

d h durch Aneinanderheilen der Halften von Kaulquappen verschiedener Arten bei der Umwandlung dieser zusammen-

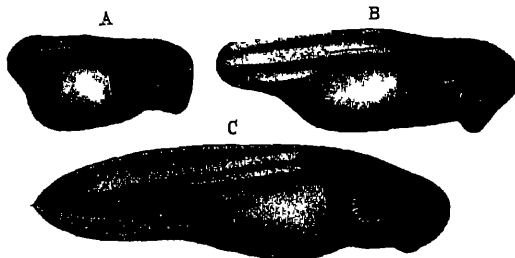


Fig 192

gesetzten Froschlarven (Fig 192 A 2, B 26, C 51 Stunden nach der Operation) halb grüne, halb braune Frosche erhalten, und zwar war die Vereinigung der Halften eine dauernde und

1) Siehe E Joest, Archiv f Entwicklungsmechanik 5, 419, 1898, E Korschelt, Regeneration und Transplantation, Jena, G Fischer 1907

vollständige Man nennt derartige Verheilungen Transplantation<sup>1)</sup>

Spulwürmer lassen sich im Jugendstadium zu Riesenembryonen von völlig einheitlicher Struktur vereinigen. Bei Seeigeleiern und Larvenstadien konnten durch Verschmelzung bei paralleler Orientierung der Achsen doppelt große Tiere erzielt werden (Pluteuslarven).

Im Prinzip mußte somit ein geschickter Chirurg imstande sein, die beiden Halften von Uhlands gespaltenem Turken wieder zusammenzuheilen und damit auch die Halften der gespaltenen Seele wieder zu einer einzigen zu vereinigen. Wie aber, wenn er in der Eile sich vertan und die eine Hälfte des Turken mit der entsprechenden eines Mohren verbunden hatte? Als was wurde sich ein solcher „Verbundmensch“ fühlen, als Türke oder als Mohr? Konnte auf diesem Wege<sup>2)</sup> gar eine neue, schwarz-weiße Menschenrasse geschaffen werden?

Vor allem aber, wie gestalten sich die Erinnerungen! Wurde ein halber Mathematiker mit einem halben Physiker verbunden, wohl einen vorzüglichen mathematischen Physiker ergeben? Welches Schicksal wurde der halben Seele eines Heiligen zuteil, welche mit der Hälfte einer dem Teufel verfallenen Seele verbunden wurde?

Man sieht wie die Identifizierung von Menschen- und Tierseelen zu merkwürdigen Konsequenzen führt. Betrachten wir sie aber als verschieden, so steht nichts im Wege, der Tierseele außer Teilbarkeit auch Verschmelzbarkheit zuzuschreiben, und, da die Organismen aus Zellen zusammengesetzt sind, Pflanzen- und Tierseelen als Aggregate aufzufassen, oder insofern der lebende Inhalt einer Zelle aus Bioplasten besteht, aus „Plastiduloseelen“, wie Haeckel annimmt.

1) Siehe E. Korschelt, Regeneration und Transplantation, Jena, G. Fischer 1907.

2) Eventuell durch sukzessive Vertauschung kleiner Stückchen, die sich leicht einheilen lassen, allerdings zuweilen resorbiert werden.

Was geschieht nun aber, wenn sich ein Bioblast teilt oder wenn er künstlich zerschnitten wird? Haben vielleicht gar auch noch die einzelnen Moleküle oder Atome Seelen? Gibt es Atomseelen oder Seelenatome<sup>1)</sup>?

Die monistische Theorie (z. B. v. Haeckel), der Lehre vom Hylozoismus verwandt, antwortet hierauf mit „Ja“. Es gibt keine unbelebte Materie, alle Materie ist belebt und besitzt Empfindungsvermögen, freilich in sehr verschiedenem Grade. Dadurch, daß die Atome in innige Verbindung treten, wird es gesteigert, und hierin beruht der Unterschied eines Kristalls von einem Lebewesen. Im Kristall ist die Verbindung nur eine lose, im Organismus sind dagegen die einzelnen Atomseelen gewissermaßen in telegraphischer Verbindung miteinander, sie handeln und fühlen als eine einzige Seele. Im Tode geht diese Verbindung verloren. Durch die uns bekannten Mittel kann sie nicht wieder hergestellt werden, darum ist zurzeit für uns *Urzeugung* unmöglich. Solche muß aber einmal stattgefunden haben, da früher die Erde zu heiß war, als daß sich Organismen auf derselben hatten aufhalten können. Die Geologie lehrt auch, daß nicht zu allen Zeiten dieselben Lebewesen auf der Erde existierten, daß ihre Konstitution um so einfacher war, je älter die Schicht, in welcher wir die Überreste finden. Es muß somit eine „*Entwicklung*“ der Seele möglich sein und stattgefunden haben, so wie heute noch bei der Entwicklung des Embryo zum vollausgewachsenen Tier die Seele mit der Materie wächst. Die Menschenseele kann im Prinzip von den Tier- und Pflanzenseelen nicht verschieden sein.

Da die Biomoleküle aus gewöhnlichen Atomen sich bilden, den Atomen der Nahrungsstoffe, die wohl bald alle sich synthetisch aus anorganischen Präparaten darstellen

1) Hierzu führen dieselben Überlegungen, die zur Annahme von Atomen und Elektronen leiten (siehe Frick, phys. Technik 7. Aufl. Bd. I [2], S. 739).



lassen, so ist in konsequenter Durchführung der Anschauung anzunehmen, daß es auch „Atomseelen“ gebe, daß aus gleichen Gründen, aus welchen beschränkte Teilbarkeit der Materie vorausgesetzt wird (vgl. a. a. O., Bd I<sup>2</sup>), S. 739), auch Seelenatome existieren müssen, falls die Seele nicht gar eine Substanz mit der Materie bildet

K. C. S c h n e i d e r (Vitalismus 1903, S. 244) sagt „Die vitalen Energieaußerungen sind psychische Phänomene. Empfindungsvermögen wohnt jeder beliebigen nervösen Substanz inne. Wird aber zugegeben, daß die Sinneszellen einen Reiz empfinden, so ist das gleiche auch für alle reizempfangliche, also für die gesamte lebende Substanz überhaupt anzunehmen.“

Genauer sagt derselbe Autor (a. a. O., S. 246) „In jedem Biomolekül finden wir die Geheimnisse der psychischen Vorgänge, die sich mit denen der vitalen durchaus decken, bereits beisammen. Empfindung ist die Kenntnisnahme eines physikalisch-chemischen oder vitalen Vorganges durch das Bewußtsein. Wenn daher den Biomolekülen Empfindung zukommt, so fehlt ihnen auch das Bewußtsein nicht. Weiter (a. a. O., S. 248) „Die Empfindungen, Vorstellungen und Begriffe stellen nur die eine Hälfte jedes psychischen Vorganges vor... Man kann sie auch als die rezeptorische Hälfte jedes Bewußtseinsinhaltes bezeichnen. Zu dieser gesellt sich aber in allen Fällen noch eine effektorische Hälfte, die sich als Willensregung darstellt. Sie fällt mit der Funktionsleistung des Moleküls zusammen.“

Nimmt man also an, jedem Atom, oder falls die Atome Aggregate von Elektronen sind<sup>1)</sup>, jedem Elektron komme eine Seele zu, und ein Lebewesen bestehe aus Atomen, deren Seelen in mehr oder minder starkem Maße verschweißt sind, so drängt sich naturgemäß weiter die Frage auf

1) Vgl. G. M i e, Lehrb. d. Elektr. u. d. Magn. Stuttgart, Enke 1910 S. 9

Wie soll diese Seele in das Getriebe der Kräfte und Stoffe lenkend eingreifen, da doch alle Änderungen durch physikalische und chemische Gesetze, insbesondere durch die beiden Hauptsätze der Thermodynamik vollkommen bestimmt sind?

Bezüglich der menschlichen Seele sagt Ebbinghaus (a a O, S 36) „Mit dem Prinzip von der Erhaltung der Energie sind freie Eingriffe von Seelen in das materielle Getriebe eines Organismus oder freie Abwendungen von diesem Gebiete völlig unvereinbar“ Tatsächlich mußten hiernach alle Funktionen der Seele in gleicher Weise wie die der Materie durch feste Gesetze geregelt sein, es kann streng genommen keinen freien Willen geben

Den scheinbaren Widerspruch sucht Ebbinghaus so zu erklären (S 151) „Vorstellungen naher und entfernter, wahrscheinlicher und unwahrscheinlicher, erwünschter und unerwünschter Folgen, Vorstellungen von tauglichen und untauglichen, direkten und indirekten Mitteln, jene Folgen herbeizuführen oder abzuwehren, Vorstellungen endlich von Schwierigkeiten und Widerständen, Begünstigungen und Unterstützungen, alles wird sich bei gesteigerter Voraussicht in der Seele geltend zu machen suchen, sich in raschem Wechsel bewußt in ihr kreuzen oder auch in bloßer Bewußtseinsnahe den Verlauf des Geschehens mitbestimmen. Je nach dem Verhältnis der einzelnen Vorstellungen zueinander ergeben sich daraus die mannigfachen Zustände des Erwagens, Überlegens, Wählens, des Geneigt- oder Abgeneigtseins, Beabsichtigens, Entschlossenseins usw Handlungen, die in solcher Weise hervorgehen aus dem Eigenleben der Seele, deren entscheidende Ursachen in der Seele, nicht außer ihr liegen, sind (nach deterministischer Auffassung) freie Handlungen“

Beschränken wir uns auf Pflanzen- und Tierseelen, so läßt sich eine Einwirkung der durch Vereinigung von Atomseelen entstandenen vollkommenen Seele denken ohne Störung der Naturgesetze, ohne die Unklarheit der deterministischen Auffassung. Ein Atom folgt nämlich den gewöhnlichen Ge-

setzen, so lange seine Seele darin gewissermaßen eingekapselt ist. Ein Kristall, auch ein scheinbar lebender, welcher aus Atomen bzw. Molekulan besteht, deren Seelen in diesem Sinne an einer Tätigkeit behindert sind, verhält sich als tote Masse, welche den gewöhnlichen physikalischen Gesetzen folgt. Um ihn in ein Lebewesen zu verwandeln, mußten die Atomseelen in Verbindung gebracht werden. Dann haben aber die Atome eine Veränderung erlitten, müssen also nicht mehr den früheren Gesetzen folgen, die Seele kann ohne Widerspruch mit den Naturgesetzen das Getriebe der Kräfte und Stoffe beeinflussen.

Tod ist einfach Aufhebung der Verbindungen zwischen den Atomseelen.

Nach der an Aristoteles sich anschließenden dualistischen (scholastischen) Philosophie, welche auch der theologischen und juristischen Auffassung zugrunde liegt, ist dagegen Tod die Trennung von Leib und Seele. Sie schreibt der Seele die Fähigkeit zu, auch anders zu handeln als sie wirklich tut (Indeterminismus).

- Die Theologie beruft sich auf das unantastbare Dogma, daß der Mensch eine unteilbare, mit anderen Seelen nicht vermischbare, unsterbliche, mit Vernunft und freiem Willen begabte Seele besitzt, welche für ihre Handlungen vor Gott und Gesetz verantwortlich ist. Da sich die Tier- und Pflanzenseelen zweifellos teilen und verschweißen lassen und nicht der mindeste Grund vorliegt, eine Unsterblichkeit derselben anzunehmen, auch Vernunft und freier Wille nicht nachweisbar sind, so müssen sie (auch nach Descartes) notwendig von der Menschenseele gänzlich verschieden sein.

Die obige monistische Anschauung wurde also mit den theologischen Dogmen wohl vertraglich sein, solange streng daran festgehalten wird, daß sie sich nur auf Pflanzen- und Tierseelen bezieht, bezüglich deren es überhaupt keine theologischen Dogmen gibt.

Ein unlosbarer Widerspruch tritt aber sofort hervor,

wenn man im Sinne von E Haeckel<sup>1)</sup> eine Entwicklung der Menschenseele aus der Tierseele annimmt, sei es im Laufe geologischer Epochen in Form der Lehre der Abstammung des Menschen von einem affenähnlichen vorweltlichen Tiere oder Entwicklung aus einer tierischen Seele beim Heranwachsen des Menschen aus dem Embryonalzustand Sowohl nach theologischen (speziell katholischen) wie juristischen Grundsätzen wird die Menschenseele im Moment der Befruchtung von Gott geschaffen, und zwar sofort in voller Vollendung, eine Entwicklung findet nicht statt, obschon sie auch nach theologischem Dogma mit dem Leib **eine** Substanz bildet, solange sie damit vereinigt ist<sup>2)</sup>

1) Siehe z B E Haeckel, Das Menschenproblem, Frankfurt a M 1907, K Guenther, Vom Urtier zum Menschen, Stuttgart, Deutsche Verlagsanstalt 1908, L Plate, Selektionsprinzip und Probleme der Artbildung, Handb d Darwinismus, Leipzig, W Engelmann 1908, L Wilser, Der Mensch der Urzeit und der Gegenwart, Verh d. Karlsruher nat Ver 23, 1910

2) Siehe auch E Wasmann, S J die moderne Biologie und die Entwicklungslehre, 3 Aufl, Freiburg i B, Herder 1906

### XXXVIII. Muskelkraft.

Im gewöhnlichen Leben sagt man häufig von einem Ding, es lebe, wenn es sich b e w e g t, es lebe nicht mehr, wenn es sich nicht mehr ruht. Auch die biologische Wissenschaft betrachtet die Selbstbewegung als hervorragendes Charakteristikum. So schreibt H. Driesch, „Es ist klar, daß es, von Stoffwechsel und Formbildungsphanomenen abgesehen, lediglich Bewegungsphanomene sind, die uns überhaupt an Organismen als phänomenal gegebenes vorliegen. Alles, was wir sonst noch an Organismen zu erkennen glauben, ist im schlimmeren Falle erdichtet, im besseren eine abstrakte, der Übersichtlichkeit und der geistigen Beherrschbarkeit der Tatsachen wegen ersonnene Begriffskonstruktion. Eigentlich gegeben sind uns aber die Organismen, von jenen beiden genannten Punkten abgesehen, tatsächlich nur als sich bewegende Körper. Nur ihre Bewegungen sind es daher, die eigentlich naturwissenschaftlich untersucht werden.“

Wir bringen diese Bewegungen in direkten Zusammenhang mit der Wirkung der Seele, über welche wir, wie gezeigt, nichts Bestimmtes wissen. Welches sind nun aber die Kräfte, welche die Bewegungen hervorrufen?

Man konnte daran denken, zunächst die Bewegungsvorgänge bei allereinfachsten Lebewesen, etwa Bakterien, zu untersuchen und deren Unterschied von Bewegungen, wie wir sie im Reiche der leblosen Natur beobachten, näher zu bestimmen. Mit Recht macht aber V. v. Ebner darauf aufmerksam, die Unterschiede mußten am deutlichsten bei den hochstehenden Organismen hervortreten, so daß man,

um nicht in Gefahr zu kommen, feinere Verschiedenheiten zu übersehen, zweckmäßig mit der Betrachtung der Muskelkraft hochentwickelter Tiere sowie des Menschen beginnen wird

Zweifellos gilt hier, wie bereits Robert Mayer (1842) erkannt hat, das Gesetz der Erhaltung der Energie, die Arbeit, welche der Muskel zu leisten vermag, entsteht auf Kosten der chemischen Energie, welche verschwindet, indem sich das Blut oxydiert. Der Organismus ist aber keine Warmkraftmaschine wie zum Beispiel die Dampfmaschine, obschon auch deren Arbeit geleistet wird auf Kosten chemischer Energie. Der Organismus setzt die chemische Energie nicht erst in Wärme um, sondern verwandelt sie, was sehr viel günstiger ist, direkt in Arbeit.

Es gibt nur eine klar definierte Kraft, welche solches zu leisten vermag, nämlich die molekulare Richtkraft, welche z. B. bei enantiotroper Umwandlung von Kristallen als bewegende Kraft auftritt, falls die Umwandlung unter Gestaltänderung (abgesehen von Volumänderung) verläuft (S. 48).

Auch die Gestaltungskraft flüssiger Kristalle ist eine Folge der molekularen Richtkraft. Nachdem nun die Bildung der Myelinformen sich als Wirkung der Gestaltungskraft herausgestellt hat, erscheint um so mehr wahrscheinlich, sie konnte auch bei den Protoplasmabewegungen und Muskelkontraktionen wenigstens teilweise als Ursache in Betracht kommen.

Von hervorragendem Interesse in dieser Richtung sind die Untersuchungen von Th. Engelmann<sup>1)</sup>, welchen zufolge alle kontraktile Formelemente positiv einachsige Doppelbrecher sind. „Die bei gleicher Dicke starker doppelbrechenden quer gestreiften Muskeln (Fig. 193<sup>2)</sup>) entwickeln größere Kraft als die schwächer anisotropen glatten. Relativ stark anisotrop und von großer Kraft

1) Th. W. Engelmann, Berl. Akad. 1906, S. 694, siehe auch J. Arnold, Sitzb. d. Heidelb. Akad. 3. Nov. 1909.

2) Nach Ranvier aus Verwoorn, Allgemeine Physiologie, Jena 1897, 2. Aufl., S. 248 (q. doppelbrechende, 1. isotrope Substanz).

sind viele Flimmerorgane. Die geringste Kraft entwickelt das kontraktile Protoplasma. „Bei der Ontogenese der Muskelfasern und Flimmerorgane treten Doppelbrechung und Kontraktilität gleichzeitig auf.“ „Bei der physiologischen Kontraktion der Muskeln findet, wie eine Abnahme der verkürzenden Kraft, so auch eine Abnahme des Doppelbrechungsvermögens statt. Bei der Erschlaffung treten die entgegengesetzten Änderungen ein.“

Die Anisotropie der Muskeln kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß die elektrischen Organe der elektrischen Fische nur abgeänderte Muskelfasern sind, wenn sie auch nicht, wie diese, chemische Energie in mechanische, sondern in elektrische umsetzen.

Daß die gewöhnlichen Protoplasma-bewegungen auf gleicher Ursache beruhen, wie die Muskelkontraktionen, also nicht einfach auf Oberflächenspannungsdifferenzen beruhen können, drückt auch Verworn (a a O S 257) aus, indem er sagt „Amoiboide Bewegung, Muskelbewegung und Flimmerbewegung sind ihrem Wesen nach identisch, sie beruhen auf abwechselnder Kontraktion und Expansion der lebendigen Substanz durch gegenseitige Umlagerung ihrer Teilchen.“ Diese Umlagerung muß eine chemische sein, da die Energie der Muskelarbeit aus chemischer Energie entspringt und die Anisotropie der Fasern bei Kontraktion sich ändert, was auf Änderung der Moleküle hinweist<sup>1)</sup>

Bei der Ernährung tierischer Organismen (bei welchen wir besonders intensive Kraftäußerungen beobachten) werden

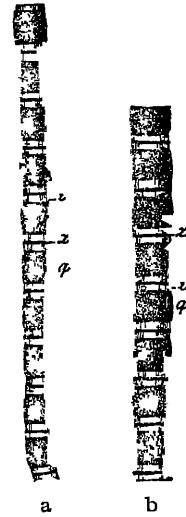


Fig 193

1) O Lehmann, Ann d Phys (4), 20, 77, 1906 u Verh d Karlsr nat Ver 23, 1910 (Das Relativitätsprinzip, Verzicht auf den Begriff „Kraft“)

die Nahrungsmittel im Magen und Darm zerlegt, insbesondere bilden sich Eiweißspaltungsprodukte, die im Körper wieder in anderer Weise kombiniert werden. Nehmen wir nun der Anschaulichkeit halber an, der Muskel sei ein Mischkristall solcher Spaltungsprodukte, etwa von Säulenform, so wird Kontraktion, (zum Beispiel zu gleichorientierter Tafelform) eintreten müssen, wenn aus irgendeinem Anlaß (Reiz), etwa durch Berührung mit einer katalytisch wirkenden Substanz, chemische Verbindung der gemischten Stoffe zu neuen Molekülen herbeigeführt wird, wie etwa die Umwandlung von gelbem Quecksilberjodid in rotes durch Berührung mit einem Kriställchen der roten Modifikation. Soll die Kontraktion des Muskels wieder aufgehoben werden, so mußte natürlich durch Beseitigung der die Verbindung (die Änderung oder Deformation der Moleküle) veranlassenden (vom Nerven zugeführten) Substanz Rückkehr in den Anfangszustand bewirkt werden.

Die Wirkung wird auch dann noch eintreten, wenn es sich nicht um einfache Kristalle, sondern um Myelinformen handelt, oder gallertartige Verbindungen von Mizellen im Sinne von Nageli, in deren von wässriger Flüssigkeit erfüllte Zwischenräume leicht aus dem Blut die nötigen sauerstoffhaltigen Nährstoffe eindiffundieren und die durch Arbeitsleistung entstandenen Verbrennungsprodukte, wie Kohlensäure usw., entweichen können.

Da von den Mischkristallen nichtisomorpher Stoffe zu den amorphen Körpern, welchen das Wachstumsvermögen der Kristalle fehlt, Übergänge denkbar sind, insofern die amorphen Stoffe als Gemische verschiedener Molekulararten betrachtet werden müssen, wäre es denkbar, daß auch Gallerten aus amorphen, aber anisotropen Mizellen ähnliche Wirkungen zeigen könnten. In der Tat sind solche Wirkungen, zum Beispiel die Kontraktion von Hanfseilen bei Befeuchtung, die Funktion des Haarhygrometers, der Gelatinehauchbilder und ähnliches schon seit langer Zeit bekannt. Th W Engelmann macht darauf aufmerksam, daß, wie auch der Nicht-



fachmann weiß, ausgeschnittene Muskeln noch lange Zeit auf Reize, z B durch den elektrischen Strom, durch Kontraktion reagieren, daß ferner die dabei auftretenden Kräfte mit den bei quellenden Saiten usw zu beobachtenden der Größenordnung nach gut übereinstimmen „Eine feuchte Darmsaite von etwa 0,7 Millimeter Dicke suchte sich bei raschen Erwärmen auf 130 Grad mit einer Kraft von über 1000 Gramm zu verkürzen, was etwa dem Vierzehnfachen der absoluten Kraft menschlicher Muskeln entspricht “ „In konzentrierter Chlorcalciumlösung schrumpft eine Sehne enorm (bis über 80 Prozent) in der Längsrichtung und verdickt sich dabei ungemein stark und wird glasartig durchsichtig, während gleichzeitig die Doppelbrechung bis auf kaum merkliche Spuren schwindet . “

„Die positiv einachsige doppeltbrechenden Fasern des Blutfibrins besitzen das Vermögen, sich bei Erwärmung unter Verdickung und Abnahme des Doppelbrechungsvermögens zu verkürzen “

Engelmann<sup>1)</sup> bringt die Erscheinung mit der Kontraktion von gespanntem Kautschuk in Zusammenhang, welche man sich dadurch erklärt, daß die in die Länge gezogenen Zellen infolge der stärkeren Ausdehnung ihres Inhaltes Kugelform anzunehmen streben und sich dadurch verkürzen<sup>2)</sup> Nach Quincke und Butschli hatten allerdings auch die fraglichen organischen Stoffe Schaum- oder Wabenstruktur und man kann annehmen, daß bei der Quellung der osmotische Druck in den langgestreckten Waben steigt (Turgor) und eine analoge Verkürzung bei gleichzeitiger

1) W Th Engelmann, „Mikroskopische Untersuchungen über die quergestreifte Muskelsubstanz“, in Pflügers Archivs 7, 176 ff, 1873, „Kontraktilität und Doppelbrechung“, ebend 11, 460 ff, 1875, „Neue Untersuchungen über die mikroskopischen Vorgänge bei der Muskelkontraktion“, ebend 18, 1 ff, 1878 Besonders lange behalten ausgeschnittene Muskelpräparate von Fröschen und anderen Kaltblütern ihre Reizbarkeit

2) O Lehmann, Molekularphysik I, 532, 1888

Querausdehnung bewirkt. Nach meiner Auffassung ist aber die Quellung nicht ein einfaches Eindiffundieren von Wasser in die Poren, sondern eine Bildung neuer Moleküle.

Bei der Kontraktion einer Muskelfaser verläuft die Verkürzung und Verdickung der Fibrillen von dem Punkt ihrer Entstehung in Form einer Kontraktionswelle über die ganze Fibrille hin. Dabei nimmt die anisotrope Substanz bei der Kontraktion an Volumen zu, die isotrope dagegen ab, während das Volumen des ganzen Segments ungeändert bleibt. Gleichzeitig wird die anisotrope Substanz, die vorher fester und dunkler war, weicher und heller, d. h. weniger stark lichtbrechend, während die isotrope die umgekehrten Änderungen erfährt, d. h. fester und dunkler wird, also starker lichtbrechend, als sie vorher war.

Bei der Ausdehnung strecken sich die Fibrillen wieder, indem sie von dem Punkte aus, wo vorher die Kontraktionswelle ihren Ausgang nahm, allmählich länger und dünner werden, so daß jetzt eine Expansionswelle von hier aus über die ganze Fibrille hin verläuft, bis sie vollständig gestreckt ist.

Daß sich bei der Kontraktion der Fibrillen deren wesentliche Substanz unverändert erhält, daß nicht etwa ein fortwährender Zerfall und Wiederaufbau der lebenden Substanz stattfindet, geht mit Sicherheit daraus hervor, daß die anisotropen Regionen ihre Anisotropie bei der Kontraktion nicht einbüßen. Daß aber doch chemische Änderungen stattfinden, beweist die Ermüdung, welche sich nach gewisser Ruhezeit durch Wirkung des Blutstromes wieder verliert. Hört die Ernährung völlig auf, so tritt zunächst die Muskelstarre ein, wobei der Muskel statt alkalischer oder neutraler Reaktion saure zeigt, und sodann völlige Erschlaffung, womit die Erregbarkeit endgültig geschwunden ist. Während der Tätigkeit nimmt der Muskel mehr Sauerstoff aus dem Blut auf und gibt mehr Kohlensäure an dasselbe ab als ohne solche. Ferner nimmt der Glykogengehalt ab, während die Menge der in Alkohol löslichen Stoffwechselprodukte zunimmt.

Nach Hermann zerfällt bei der Kontraktion eine in der Faser enthaltene Substanz unter Bildung von Kohlensäure und Milchsäure, ferner tritt eine stickstoffhaltige Substanz, das Myosin, auf, welches aber nicht ausgeschieden, sondern zum Neuaufbau der Ausgangssubstanz verwendet wird. Schneider<sup>1)</sup> nennt letztere Myin. Da aber der Organismus auch bei ausschließlicher Ernährung mit stickstofffreien Stoffen (Kohlehydraten) zu angestrenzter Muskelarbeit befähigt ist, hält es Schneider für möglich, daß bei Kontraktion und Streckung der Fibrillen nur Umwandlung einer und derselben Substanz in eine andere Modifikation erfolgt.

Die Veränderung kommt auch bei Färbung mit Eisenhamatoxylin zum Ausdruck, mit welchem sich die anisotropen Teile der Segmente schwarz färben, während die isotropen hell bleiben. Bei der Kontraktion werden die zuvor isotropen Teile, weil nun doppelbrechend, ebenfalls schwarz, während die anisotropen hell bleiben, bei Streckung werden die anisotropen wieder schwarz.

Bei jeder Kontraktion tritt eine Temperatursteigerung von 0,001 bis 0,005° ein, wie natürlich, da Oxydationsvorgänge stattfinden. Beispielsweise genügt aus diesem Grunde einem Bergsteiger beim Aufstieg leichte Kleidung bei kalter Witterung, Pferde, die schwer zu ziehen haben, dampfen, wenn das Wetter feucht und kalt ist usw.

Die Kraft eines Menschenmuskels beträgt etwa 8 bis 10 kg pro Quadratcentimeter, die des Froschmuskels 2 bis 3 kg pro Quadratcentimeter. Die Schnelligkeit der Muskelzuckungen entspricht ungefähr der Quellungsgeschwindigkeit von Gallerten in den Dimensionen der Zellen. Ganz erstaunliche Werte erreicht sie bei den Flugelmuskeln mancher Insekten, welche 300 bis 400 Kontraktionen pro Sekunde ausführen können.

<sup>1)</sup> K. C. Schneider, Vitalismus (elementare Lebensfunktionen) Leipzig 1903, Fr. Deuticke, S. 60.

Die Arbeit, welche das normal schlagende Herz eines Mannes an einem Tage leistet, beträgt (nach Verworn) etwa 20 000 Kilogrammster. Der Muskel erzeugt also im Verhältnis zu seinem Gewicht weit größere Leistung als jeder andere Motor. Hierauf beruht die Unmöglichkeit, durch Flugmaschinen die Fähigkeit der Vogel zu fliegen, vollkommen nachzuahmen.



Fig. 194

Außer den quergestreiften Muskeln gibt es auch glatte, welche aber dem Einfluß des Willens entzogen sind und deshalb auch als „unwillkürliche“ Muskeln bezeichnet werden. Ihre Kontraktion beginnt nicht sofort nach der Reizung, sondern erst einige Sekunden später, steigert sich allmählich zu einem Maximum und nimmt dann wieder ab.

Die Flimmerbewegung ist <sup>1)</sup> ebenso wie die Muskelbewegung eine geordnete Bewegung, d. h. die beweglichen Teilchen verschieben sich in einer ganz bestimmten Richtung. Die Flimmerhaare führen eine schlagende Bewegung aus, welche automatisch erfolgt, d. h. nicht durch einen Impuls seitens eines Nerven ausgelöst wird. Ihre Wurzel befindet sich im Protoplasma, und abgeschnittene Haare, die kein Protoplasma mehr an ihrer Basis besitzen, haben auch nicht mehr die Fähigkeit, sich zu bewegen. Die einzelnen Wimpern einer Wimperreihe (Fig. 194) <sup>2)</sup> schlagen, von einem Ende beginnend, in genau gleichem Rhythmus und in genau gleicher Aufeinanderfolge, so daß jeder Schlag der ersten Wimper von einem Schlag der zweiten, dann der dritten, vierten usw. gefolgt ist. „Niemals schlägt eine Wimper spontan außer der Reihe, niemals macht sie eine Bewegung, ehe nicht die vorher-

1) Nach Verworn, a. a. O., S. 251

2) Aus Verworn, ebenda, S. 253

gehende Wimper der Reihe in Bewegung getreten ist. Dagegen beginnt sie stets sofort ihre Bewegung, nachdem die vorhergehende Wimper begonnen und noch ehe dieselbe ihre Bewegung vollendet hat.“ Die schlagende Bewegung jedes einzelnen Haares kommt dadurch zustande, daß es sich auf der Seite, nach welcher es schlägt, kontrahiert. Die entgegengesetzte Seite wird elastisch gebogen und bewirkt die Geradestreckung, wenn die kontrahierende Kraft wieder nachläßt. Nach Jensen<sup>1)</sup> ist die Kraft der Flimmerbewegung des als *Paramaecium* bezeichneten Infusoriums, welches eine Länge von etwa 0,25 mm besitzt, ausreichend, ein Gewicht von 0,00158 mg eben noch zu heben, d. h. das Neunfache seines eigenen Körpergewichts.

Der Einfluß chemischer Änderungen zeigt sich sehr auffallend bei den Cilien mancher Bakterien und Schwarmsporen. Beispielsweise sammeln sich gewisse Bakterien beim Einbringen eines mit



Fig 195.

1 prozent. Fleischextraktlösung gefüllten Kapillarröhrchens (Fig 195<sup>1)</sup>) in den Wassertropfen in wenigen Minuten in der angedeuteten Weise an, Fig 195 A zeigt die Anhaufung gegen eine in der Kapillare befindliche sauerstoffhaltige Blase, Fig. 195 B die Abstoßung durch saure Fleischextraktlösung.

**Pseudopodien** sind Fortsätze, die sich durch innere Kraftwirkung, z. B. bei Amöben, lebenden eiweißartigen Schleimtropfchen, bilden, indem dieselben bald dahin, bald dorthin fließen (Fig 185, S 289). Schneider (a. a. O. S 67) sagt „Die Bildung von Pseudopodien wird ohne weiteres

1) P. Jensen, „Die absolute Kraft einer Flimmerzelle“, in Pflügers Arch. 54, 547, 1893.

Lehmann, Flüssige Kristalle

verständlich, wenn wir den Zustand höchster Fortsatzentwicklung als Streckungszustand der Plasmafaden auffassen. Wenn ein Rhizopode der Fortsätze entbehrt, befinden sich alle Faden im Verkürzungszustand, wird das Myn gebildet, so strecken sich die Faden "

Laßt man durch eine Amöbe, die man mit starken Reizen zu kugelförmiger Kontraktion veranlaßt hat, einen konstanten Strom hindurchfließen, so beginnt im Moment der Schließung an der Kathode die Kontraktion zu weichen, und ein mächtiges Pseudopodium fließt vor, während am entgegengesetzten Pol die Kontraktionserscheinungen noch deutlicher werden. Stromumkehr bewirkt alsbald auch Umkehr dieser Erscheinungen<sup>1)</sup>.

Auf gleicher Ursache, wie die Bildung der Pseudopodien, beruhen jedenfalls auch die Protoplastastromungen in Pflanzenzellen, z. B. bei Chara. Nach Pfeffer<sup>2)</sup> wird durch Zusatz von sehr wenig Säure oder Alkali die Protoplastastromung sistiert. Wurde ein junges Wurzelhaar von *Tranea bogotensis* mit sehr verdünntem Ammoniak behandelt, so wurde das Protoplasma schaumig, verlor aber nicht die Fähigkeit, nach Entfernung des Reagens die normale Gestaltung wieder herzustellen. Durch Methylviolett und Bismarckbraun sowie durch Koffein kann aber auch eine auffällige Deformation ohne Sistierung der Plasmastromung hervorgerufen werden.

Betrachtet man das Protoplasma als den Sitz der Kräfte, welche die Wachstumsachse und die ganze Gestaltung der

1) Nach Th. W. Engelmann, aus Pfeffer a. a. O. Bd II, S. 799

2) O. Zacharias, Zeitschr. f. wissensch. Zoologie, 41, 252, 1885, berichtet über amöboide Bewegungen der Spermatozoen von *Polyphemus pediculus*. Äußerst lebhaftes Pseudopodienbildung trat in 3 prozentiger Kochsalzlösung ein. In 10 prozentiger Zuckerlösung erfolgte dagegen entweder Kontraktion zur Kugel oder es entstand an jedem Ende des spindelförmigen Körpers ein riesenhaft langes Pseudopodium. Die Pseudopodienbildung reagiert also hier in sehr auffälliger Weise auf äußere Faktoren.

3) Pfeffer, a. a. O., Bd II, S. 798, ebendaher stammt Fig. 2560

Zelle bedingen, so erscheint unbegreiflich, wie bei der fortwährenden Störung der Struktur durch die Stromungen irgend eine regelmäßige Form zustande kommen kann. Doch zeigt sich analoge beständige automatische Wiederherstellung der Struktur bei fließenden Kristallen durch spontane Homöotropie (siehe S 179), woraus man den Schluß ziehen konnte, dem Protoplasma müsse eine ähnliche Struktur zukommen.

Die ersten Versuche, die Protoplasmaströmungen zu erklären, grundeten sich auf die Entstehung von Bewegung durch Differenzen der Oberflächenspannung. Schon 1841 stellte Dutrochet<sup>1)</sup> Vergleiche an zwischen Protoplasmaabewegung und der selbständigen Bewegung von Kampferstückchen auf Wasser, welch letztere aber damals noch nicht erklärt war. E H Weber<sup>2)</sup> brachte die Protoplasmaabewegung in Analogie zu den ebenfalls unerklärten Bewegungen, welche die Bildung von Niederschlägen harziger Körper aus Weingeist begleiteten. Ich fuhrte dann (1876<sup>3)</sup>) den Nachweis, daß es sich um Wirkungen der Oberflächenspannung handle, die ich später Kontaktbewegungen nannte<sup>4)</sup>. So gelangte ich damals zu der Auffassung, auch die Protoplasmaströmungen seien Wirkungen von Oberflächenspannungsdifferenzen. Es schien auch möglich, die Bewegungserscheinungen von Amöben und die Pseudopodienbildung auf solche Weise zu erklären<sup>5)</sup>, da es mir gelang, selbst bei schleimigen, zähflüssigen Stoffen langsame Bewegungen dieser Art zu erhalten. So heißt es in meiner Molekularphysik Bd II, S 499 „Wenn im Innern eines Tropfens, wie Fig 196 andeutet, eine wirbelnde Bewegung (Wirbelring) existiert und der Tropfen in einer anderen Flüssigkeit schwebt, an welcher er sich reibt, so wird entweder



Fig 196

1) Dutrochet, Compt rend 12, 2, 1841

2) E H Weber, Pogg Ann 94, 447, 1855

3) O Lehmann, Zeitschr f Kristallogr 1, 467, 1877.

4) Derselbe, Molekularphysik, Bd. I, S 271, 1888

5) O Lehmann, Zeitschr f Kristallogr 10, 12, 14, 1885.

(wenn der Tropfen selbst fest gehalten wird) diese andere Flüssigkeit entsprechend den Stromungslinien (Fig 197) fortbewegt oder der Tropfen (wenn er frei ist) schreitet selbst in entgegengesetzter Richtung fort. Da nun derartige Wirbelbewegungen durch Kontaktbewegung entstehen, so beobachtet man häufig ein amobenartiges Fortkriechen solcher Tropfen. Sind die Wirbelbewegungen unregelmäßig, d. h. sind mehrere Wirbelringe im Tropfen vorhanden, so kann derselbe ähnlich wie wirkliche Amoben sehr sonderbare und wechselnde Formen annehmen, wie solche auch die farblosen Blutkörperchen ausführen.“

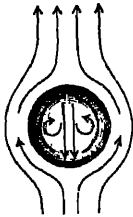


Fig 197.

„Jedenfalls erscheint die Kontaktbewegung insofern sehr wichtig, als wir durch sie sofort aus chemischer Energie Bewegung erhalten, ganz ähnlich wie Organismen solche erzeugen, während unsere sämtlichen als Motoren wirkenden Maschinen die Bewegung immer auf Umwegen aus chemischer Energie gewinnen. Die Dampfschiffmaschine erzeugt Bewegung aus Wärme, die einem chemischen Prozesse entstammt, ein gewöhnliches elektrisches Lautwerk erzeugt solche aus elektrischer Energie, die ihrerseits erzeugt wird durch die chemischen Vorgänge in der benutzten galvanischen Batterie.“

Allerdings ist es nicht ganz korrekt, wenn wir behaupten, Kontaktbewegung verwandle chemische Energie in Bewegung. Es handelt sich dabei nicht um eine chemische Verbindung, sondern um eine rein physikalische, indessen fehlt ein entsprechendes Wort, um die fragliche potentielle Energie zu bezeichnen. Vielleicht konnte man sie „Adhasionsenergie“ nennen und mußte dann zu obigem hinzufügen, daß chemische Prozesse nur insofern für die Kontaktbewegung von Einfluß sind, als sie die Adhasionsenergie vergrößern oder verkleinern (Quincke<sup>1)</sup>, Butschli, Rumbler u a haben

1) G. Quincke, Wied Ann 53, 626, 1894. J. Loeb, Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen, Leipzig 1906, Barth u a Werke nennen die Theorie mit Unrecht die Quinckesche.



diese Idee weiter ausgeführt, ja Butschli will sogar die Muskelkontraktion auf Oberflächenspannungsänderungen zurückführen, indem er die Muskelfibrille als eine Reihe hintereinander gelegener Waben betrachtet, welche sich zusammenziehen, wenn sich die Oberflächenspannung in den Seitenwänden an der Grenze gegen die Interfibrillarsubstanz durch Änderung der letzteren erhöht. Diese Erklärung setzt voraus, daß die Muskelfibrillen fest sind, denn der Muskel ist dauernd elastisch gespannt, wenn er eine Last hebt, eine Flüssigkeit kann aber nur unvollkommene Elastizität haben, d. h. sie mußte unter dem Einfluß des Zuges beständig fließen.

M. Heidenhain machte gegen L. Rhumbler<sup>1)</sup> den Einwand „Das bewegliche Protoplasma der Pflanzenzelle ist imstande, enorm dünne Fäden von großer Länge zu bilden, welche manchmal kaum sichtbar sind, ähnlich den Pseudopodien der feinsten Art bei Rhizopoden, eine Tatsache, die mit einer gleichzeitig bestehenden wirksamen Oberflächenspannung nicht zusammenzureimen ist, denn eine jede Oberflächenspannung, die im Verhältnis zur Bildsamkeit des Protoplasmas einen merklichen Wert besaß, mußte nach physikalischen Gesetzen (wenn  $h < 2r\pi$ ) einen solchen Protoplasmafaden in eine Reihe von Kugelchen auflösen.“ Rhumbler entgegnet, daß sich z. B. der aus der Stengelwunde einer abgeschnittenen *Narcissus poeticus* austretende Schleim ebenfalls zu enorm dünnen Fäden ausziehen läßt, und daß sich das Protoplasma ganz wie eine Flüssigkeit verhalte<sup>2)</sup> „Sich selbst überlassen zeigt die Zelleibmasse im Leben keinerlei „innere Elastizität“ von meßbarer Größe, so vermag sie in den sogen. Protoplasmaströmungen ihre Einlagerungen in Wirbeln von

1) L. Rhumbler, Die anomogene Oberflächenspannung des lebenden Zelleibes, Wiesbaden 1905, J. F. Bergmann.

2) L. Rhumbler, Zellenmechanik und Zellenleben, in Verh. d. Ges. Deutsch. Naturf. u. Ärzte, 1904, S. 93. Siehe auch Francis Darwin, On the protrusion of protoplasmic filaments etc., Micro Journ., Vol. XVII, N. S., S. 245 und The contractile filaments etc., Vol. XVIII, S. 73.

kleinstem Radius ineinander zu walzen<sup>1)</sup> . . Sie zeigt in flüssiger Umgebung das Bestreben, ihre Oberfläche so klein als irgend möglich zu machen, sie läßt also die Folgen der für Flüssigkeiten geltenden Oberflächenspannungen erkennen, getreu dem zweiten Kapillaritätsgesetz benetzt sie die gleiche feste Wandart mit dem gleichen Randwinkel und breitet sich, auf eine Wasseroberfläche gebracht, wie die meisten anderen Flüssigkeiten von den Oberflächenkräften des Wassers unter momentanem Absterben auseinandergezogen, zu einer unendlich dünnen Haut aus, und schließlich wird sie auch, wie das dritte Kapillaritätsgesetz erwarten läßt, innerhalb dünner Glaskapillaren willenlos hochgezogen, was mit keiner Substanz von irgend welcher Festigkeit ohne fremde Zuhilfe geschehen konnte.“

(A a O. S 95 f) „Trifft ein Fremdkörper mit der Grenzfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten zusammen, so wird er von derjenigen Flüssigkeit umflossen, zu der er die größere Adhasion besitzt . . Beide Arten der Fremdkörperaufnahme, sowohl das aktive Umfließen, wie das passive Eingezogenwerden, lassen sich bei der Nahrungsaufnahme der Amöben . . beobachten . Die Amöbe verrucosa vermag Oszillarienfasern von 20 facher Länge ihres eigenen Leibes, ohne selbst namhafte Bewegungen auszuführen, in ihrem Innern zu einem Knäuel aufzurollen . Ein Chloroformtropfen, der in Wasser liegt, vermag dasselbe, wenn man einen stark adhaerierenden Faden, einen feinen Schellackfaden z. B., mit seiner Oberfläche in Berührung bringt, er wickelt mit gleicher Ruhe diesen importierten Faden nach demselben System wie die Amöbe auf . Bringt man ein überschellacktes Glasfädchen mit einem in Wasser liegenden Chloroformtropfen in Berührung, so wird es von dem Chloroformtropfen importiert. Das Chloroform löst dann aber allmählich die Schellackrinde ab, und nun wird, da der entrindete Glasfaden eine größere Adhasion zum

<sup>1)</sup> Vgl. auch O. L e h m a n n, Flüssige Kristalle, Leipzig 1904, S. 5, Anm. 5 und S. 205, Anm. 5.

umgebenden Wasser hat, der Glasfaden wie eine Fackel nach außen ins Wasser abgeworfen “

(A a O, S 99 f). „Es kommt vor, daß ein und derselbe Oszillarienfaden an zwei verschiedenen Stellen von zwei verschiedenen Individuen der Amöbe *Verrucosa* gleichzeitig gefaßt wird . . . Diese rücken bei dem Aufwickeln ihrer Algenstücke immer näher aneinander heran und berühren sich schließlich gegenseitig . Nun tritt aber bei den Amöben etwas ein, was zwei Chloroformtropfen mit einem Schellackfaden nicht zu vollbringen imstande sind Eine der Amöben läßt nämlich, nachdem sie einige Zeit resultatlos nebeneinander lagerten, . . das in mühseliger Arbeit aufgewickelte Algenende wieder fahren, so daß es nun von der andern, die als Siegerin aus dem Kampf um die Alge hervorgeht, vollends aufgewickelt werden kann. . Man kann sich vorstellen, daß das Plasma nach einiger Zeit seine Adhäsion verliert, etwa, weil den Algenfaden angreifende chemische Substanzen, die große Adhäsion veranlassen, verbraucht werden“<sup>1)</sup>

Was das Hervortreiben von Pseudopodien anbelangt, so muß nach Pfeiffer<sup>2)</sup> an der Stelle, wo die Oberflächenspannung geringer wird, z. B. beim Aufbringen von Seife auf einen Wassertropfen, eine Hervorwölbung entstehen, ähnlich wie beim Aufblasen eines Gummiballons, wenn an einer Stelle dessen Elastizität vermindert wird Diese Auffassung dürfte aber nach meinen Untersuchungen über „halb begrenzte Tropfen“ nicht zutreffen<sup>3)</sup>.

Man darf, wenn man die nach innen gerichtete Kraft an der Grenze zweier Flüssigkeiten meint, nicht von Oberflächenspannung sprechen, denn diese ist ein Zug tangential zur Oberfläche, nicht der nach innen gerichtete, außerordentlich viel

1) Ist das Protoplasma eine Suspension von Bioblasten oder kolloidaler Partikelchen in Wasser, so ist nicht verständlich, weshalb sich ein Randwinkel herstellen soll. Hierzu wäre eine dritte Substanz nötig

2) Pfeiffer, a. a. O., Bd. II, S. 715

3) O. Lehmann, Wied. Ann. 43, 516, 1891

starkere „Binnendruck“ Letzterer ist nun allerdings im Innern des Seifenwassers entsprechend der geringeren Oberflächenspannung geringer als im Wasser, indes an der verwaschenen Grenze beider Flüssigkeiten tritt ebenfalls ein Binnendruck auf, der die Differenz gerade kompensiert (s. S. 96), so daß, wenn ein Wassertropfen nur lokal mit Seife oder Alkohol berührt wird, das Gleichgewicht nicht gestört werden kann. Wohl aber tritt Kontaktbewegung ein, die eventuell Deformationen hervorbringt, auch entstehen wohl solche durch Änderung der Dichte<sup>1)</sup>

In einen Glastrog mit parallelen Wänden (10 × 100 × 20 mm) wurde über Amylalkohol ein nur wenig leichteres Gemisch von Alkohol und Chloroform geschichtet. Nun ließ man einen Tropfen von blaßrot gefärbtem, gleich schwerem Öl (mit Petroleum) von etwa 4 bis 8 mm Durchmesser (mittels einer Pipette) langsam in den Alkohol einfließen. Derselbe nahm zunächst die Form einer vollkommenen Kugel an und blieb ruhig an der Stelle, wo man ihn eingebracht hatte. Nach und nach wurde (offenbar durch Aufnahme von Chloroform, vielleicht auch durch Abgabe von Petroleum) sein spezifisches Gewicht größer und er begann sehr langsam zu sinken, so daß er schließlich an die ziemlich scharfe Grenze von Alkohol und Amylalkohol gelangte. In diesem Moment trat (infolge der Kontaktbewegung) eine plotzliche Zuckung ein, worauf er scheinbar unverändert seinen Weg abwärts weiter fortsetzte. Tatsächlich blieb er nicht mehr völlig rund, ließ eine Schlere hinter sich und löste sich allmählich unter mehrfacher Gabelung ganzlich in eine solche auf. Wurde ebenso ein Tropfen von Anilin (mit Chloroform) in gleichschweres Wasser-Glyzerin-Gemisch eingebracht, welches über Lösung von salzsäurem Anilin in Anilin<sup>2)</sup> geschichtet war, so erhielt er auf der Unterseite einen Auswuchs, der sich allmählich, wie die

1) Siehe O. L e h m a n n, Wied. Ann. 43, 517, 1891.

2) Erhalten durch Zusatz von Salzsäure zu überschüssigem Anilin.

Fig 198 a und b andeuten, zu einer Art Wurzelwerk von Schlieren verastelte Gleichzeitig wurde die Oberfläche runzelig und die lebhafte Bewegung der Runzeln ließ heftige Störungen nach oben erkennen

Wurde ebenso ein Tropfen Chloroform (mit Amylalkohol) in Alkohol, über Wasser geschichtet, gebracht, so sank er zunächst zum Wasser abwärts, stieg dann wieder unter heftiger Bewegung in die Höhe, spitzte sich nach oben zu und sandte dann nach oben sich wiederholt gabelnde Schlieren in den Alkohol (Fig 199)

Obschon bis in die neueste Zeit immer wieder Versuche gemacht werden, die Muskelkraft auf Oberflächenspannungsdiffe-



Fig 198

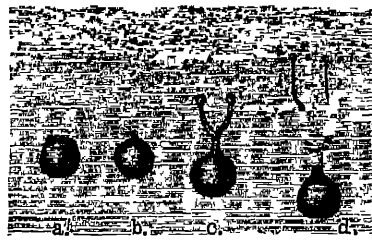


Fig 199

renzen zurückzuführen, dürfte doch ein Erfolg nicht zu erwarten sein Die Kraft eines gespannten Muskels ist augenscheinlich von gleicher Art wie die einer gespannten Feder, Oberflächenspannung kann aber nur bei Flüssigkeiten Bewegung hervorrufen und selbst bei diesen nicht, wenn sie erhebliche Zähigkeit besitzen, wie das Beispiel des flüssig-kristallinen Jodsilbers lehrt, dessen Kristalle nicht zusammenfließen können Man hat allerdings auch vermutet, die Formänderung der Muskelfibrillen beruhe auf Störung eines Gleichgewichts zwischen Oberflächenspannung und Elastizität<sup>1)</sup> infolge chemischer Einwirkung. Doch bringt nicht einmal der Ersatz der Flüssigkeit durch Luft, trotz der beträchtlichen Änderung

1) Siehe S 171 u O L e h m a n n , Ann d Phys 17, 728, 1905.

der Oberflächenspannung eine merkliche Formänderung hervor, selbst wenn man außerdem noch hohe elektrische Spannung wirken läßt. Flüssigkeiten besitzen überhaupt nur ein geringes Maß (unvollkommener) Elastizität, so daß von dauernder Spannung, wie sie Muskelfasern zeigen, keine Rede sein kann. Demnach scheint mir unabweisbar notwendig, nach einer andern Ursache der Muskelkraft zu suchen.

Derselben Ansicht ist Th. W. Engelmann, welcher a. a. O., S. 23 auf ältere Abhandlungen<sup>1)</sup> verweist, in welchen er die auf Oberflächenspannung beruhenden Tropfenbewegungen ebenfalls als die Muskeltätigkeit eventuell begleitende aber nicht verursachende Erscheinungen betrachtet habe.

Die Beobachtungen bei den flüssigen und insbesondere bei den scheinbar lebenden Kristallen veranlaßten mich, die Ursache der Muskelkraft in der molekularen Richtkraft zu suchen.

Eine einfache, bei jeder Kristallisation zu beobachtende Arbeitsleistung derselben wurde bisher einer besonderen „Kristallisationskraft“ zugeschrieben.<sup>2)</sup>

Bunsen zeigte zuerst, daß eine tonige Schlammmasse durch wachsende Gipskristalle gehoben werden kann. Eine weitere Tatsache ist, daß gebrannter Ton (z. B. bei Tonzellen galvanischer Elemente) durch Salzlosungen, die in seinen Poren auskristallisieren, zum Bersten gebracht wird. Häufig beobachtet man im Winter die Hebung von Erdschollen durch darunter sich bildende Eiskristalle.

1) Th. W. Engelmann, Pflügers Arch. II, 432, 1875 u. 2, 307, 1870.

2) Siehe O. Lehmann, Flüssige Kristalle S. 137, Physik. Zeitschr. II, 46, 1910, Bunsen, Lieb. Ann. 62, 1, 1867, Volger, Pogg. Ann. 93, 225, 1854, Viennois, Compt. rend. 60, 421, 1865, Klocke, N. Jahrb. f. Min. 1871, S. 571, Becker und Day, Proc. of the Washington Academy of Sciences 7, 283, 1905 u. a. Eine ausführliche Literaturzusammenstellung gibt W. Bornhardt, Archiv f. Lagerstättenforschung, Berlin 1910, Heft 2, S. 213 u. ff.

Volger l c sagt „In den Flüssen, in welchen sich Grundeis bildet, ruhen die obersten Geschiebe des Flußbettes nicht alle mehr unmittelbar aufeinander, es hat sich vielmehr das Eis zwischen denselben erzeugt und die Geschiebe selbst gehoben “

Fig 200 zeigt einen von mir beobachteten Fall der Selbsthebung eines Chlorkaliumkristalls, welcher sich auf verdunstender mit Chlorkaliumlösung gesättigter Kieselsauregallert bildete

Als Ursache der Kraftwirkung konnte man sich zunächst vorstellen, daß durch das Wachstum des Kristalls die Übersättigung in der kapillaren Schicht zwischen ihm und der Auflagefläche beseitigt und dadurch ein Diffusionsstrom in diese Schicht eingeleitet werde, wodurch infolge veränderter Adsorptionskräfte deren Dicke wieder vergrößert werde. Diese Erklärung genügt indes nicht für den Fall des Eises. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die Kristallisationskraft von der Orientierung der Auflagefläche abhängt, während die Adsorptionskraft ebenso wie die Löslichkeit eines Kristalls nicht von der Richtung abhängt und noch weniger die der nicht kristallinen Unterlage.



Fig 200

Da die Moleküle bei der Aufnahme in das Raumgitter ihre Bewegungsenergie an dieses abgeben, konnte man, insofern nur in gleicher Richtung sich bewegende Moleküle aufgenommen werden, annehmen, es trete Umwandlung ungeordneter Molekularbewegung in geordnete ein. Der Kristall erhalte einen Antrieb nach der einen Richtung, die Lösung nach der andern. Experimentell läßt sich eine solche Stromung der Lösung aber nicht erkennen

Vielleicht wäre es auch möglich, in der Kristallisationskraft eine direkte Wirkung der molekularen Richtkraft zu sehen. Man stelle sich z. B. die Moleküle als kleine Stäbchen vor, welche sich in dem kapillaren Zwischenraum in liegender Stellung befinden, da sie nur auf diese Weise Platz finden.

Tritt nun die Kristallisationskraft in Aktion, so müssen sie sich aufrichten, um sich in paralleler Stellung den übrigen anlagern können. Dies ist nicht anders möglich, als indem sie gewissermaßen wie Exzenter den Kristall heben und sich dadurch Raum für ihre Drehung schaffen. Ware es möglich, die Anzahl der Moleküle zu bestimmen und ihren Durchmesser, so könnte man für das Drehmoment eines einzelnen Moleküls einen wenigstens annähernden Wert berechnen.

Einen besonders interessanten Fall fand ich beim Durchleiten eines Stromes durch zwei Blöcke von regular kristallisiertem Jodsilber, die wie Fig 201

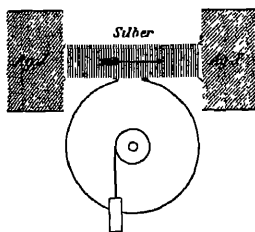


Fig 201

(schematisch) andeutet, durch ein Silberstabchen verbunden waren<sup>1)</sup>

Das Stabchen mußte natürlich infolge des Stromdurchgangs am negativen Ende wachsen<sup>2)</sup>, am positiven sich in Jodsilber umwandeln, somit sich im Sinne des positiven Stromes verschieben. Durch Anbringen der skizzierten mechanischen

Vorrichtung konnte man also, da alles unverändert bleibt, kontinuierlich mechanische Energie auf Kosten von elektrischer Energie gewinnen. Letztere läßt sich leicht messen und da sie der Arbeit der Kristallisationskraft gleich sein muß, wurde man ein exaktes Maß für diese erhalten.

Die auffälligste Wirkung der Kristallisationskraft ist diejenige, welche ich früher unter dem Titel „Spontane, durch innere Kräfte hervorgerufene Formänderungen kristallisierter fester Körper“ beschrieben habe<sup>3)</sup>, d. h. das Auftreten von Schubkräften bei der polymorphen Umwandlung der Kristalle.

1) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, 1904, S. 140

2) Dieses Wachstum ist nach dem oben S. 83 Gesagten nur möglich, wenn sich das Silber in dem Jodsilberkristall lösen kann. Hier könnte man also wirklich von einer „festen Lösung“ sprechen.

3) O. Lehmann, Wied. Ann. 25, 173, 1885.



von Protokatechusaure (Fig 202) und von Chinondihydro-  
paradicarbonsaurester (vgl S 48)

Ein schönes Beispiel<sup>1)</sup> ist das Paraaazophenetol<sup>2)</sup>, falls es sehr rein ist. Die Umwandlungstemperatur liegt bei  $93,7^{\circ}$ . Die bei niedriger Temperatur stabile Modifikation erscheint rotgelb, die andere rot. Die Umwandlung geht, wie Dreyer und Rotarski beobachteten, unter starkem „Aufblähen“ vor sich, welches mit solcher Kraft erfolgt, daß dünnwandige Glasgefäße, in welchen sich die Masse befindet, gesprengt werden. In Wirklichkeit tritt aber nicht eine Volumvergrößerung, sondern im Gegenteil eine Kontraktion ein, das Aufblähen beruht nur auf Änderung der Gestalt.

Fig 202 a zeigt eine rechteckige Tafel, welche sich in der Mitte infolge von Erwärmung schief gezogen hat, und zwar in polarisiertem Licht

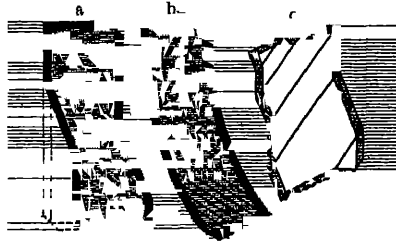


Fig 202

in derjenigen Stellung, in welcher sie (wegen Dichroismus) möglichst dunkelgelb erscheint. Fig. 202 c zeigt eine um  $90^{\circ}$  verdrehte, somit weiß erscheinende Tafel, welche sich an mehreren Stellen schief gezogen hat. Die Auslöschungsrichtungen und der Dichroismus bleiben bei dieser Gestalts- und Strukturänderung erhalten, so daß auch die umgewandelten Teile ebenso gelb oder weiß erscheinen wie die nicht umgewandelten. Fig 202 b ist eine rechteckige Tafel in erster Lage, welche am oberen Ende zwischen Objektträger und Deckglas fest eingeklemmt ist, so daß sie sich dort nicht

1) Siehe O L e h m a n n, Ann d Phys 21, 384, 1906

2) E M e r c k, Darmstadt, liefert das Gramm zu 9 Mk. Präparate, welche nicht hinreichend rein sind, zeigen die Erscheinung nur unvollkommen

umwandeln konnte. Auf diesen unveränderten Teil folgen teilweise umgewandelte Stellen, ein Aggregat paralleler Lamellen darstellend, mit krummer Begrenzung, nach unten hin ist die Umwandlung eine vollständige. Auch solche halb vollzogene Umwandlungen werden bei entsprechender Temperaturänderung wieder rückgängig.

Aus der Tatsache, daß die Umwandlung durch Schubkräfte gehindert werden kann, d. h. daß die Änderung der Moleküle, welche als chemischer Vorgang aufgefaßt werden kann, unterbleibt, schließe ich, daß die hier wirkenden molekularen Dreh- oder Richtkräfte direkte Umwandlung chemischer Energie in mechanische bewirken können, wie die Muskeln.

Man könnte die Kraft chemische Federkraft nennen, obschon sie uns nur als gewöhnliche mechanische Elastizität erscheint<sup>1)</sup>. Anscheinend konnte man auch die Änderung des Gefrierpunkts, sowie die Erhöhung des Siedepunkts durch Druck, als Fälle chemischer Elastizität auffassen, insofern nach dem oben S. 93 gesagten Erstarrung und Schmelzen, sowie Kondensation und Verdampfung auf Änderung der Moleküle beruhen müssen, in gleicher Weise ferner polymorphe Umwandlung, Dissoziation von Molekülverbindungen und durch Druck umkehrbare chemische Reaktionen allgemein, ja selbst nicht umkehrbare. In allen diesen letztgenannten Fällen handelt es sich aber nicht um Wirkungen molekularer Richtkräfte, welche Drehmomente (Kraftepaare) und Schubkräfte erzeugen, sondern um Volumenänderungen, man könnte geradezu von chemischer Volumelastizität sprechen. Wie bereits auf S. 24 besprochen, sind nun aber mechanische Verschiebungs- und Volumelastizität grundsätzlich verschieden, erstere wird durch die orientierende Kraft der Moleküle (eventuell infolge deren Deformation) hervor-

1) Nach der S. 343 ff. dargelegten Elektronentheorie wären es in der Tat die gleichen magnetischen Kräfte, die sowohl den inneren Zusammenhang der Moleküle, wie deren gegenseitige Attraktion bedingen.

gerufen, letztere durch die Differenz zwischen Attraktions- und Expansivkraft. Gilt gleiches auch für die chemische Elastizität? Wird auch im Falle der Volumelastizität die chemische Energie ohne Verlust in mechanische verwandelt?

Bezüglich der Volumänderungen durch chemische Prozesse konnte man sich etwa folgende Vorstellung machen

Solange eine Modifikation stabil ist, sind die durch den Bewegungszustand der Moleküle bedingte Expansivkraft und die Molekularattraktion im Gleichgewicht, ebenso wie die Zentrifugalkraft und die Schnurspannung bei einer Schleuder. Tritt aber Umwandlung der Moleküle ein, welche deren Anziehungskraft vermindert, so erfolgt Expansion, Volumvergrößerung (da die lediglich von der Temperatur abhängige Expansivkraft dieselbe bleibt), bis infolge Zunahme der Entfernung die Molekularattraktion wieder so weit gewachsen ist, daß aufs neue Gleichgewicht herrscht. Umgekehrt wird Vergrößerung der Attraktion Volumverminderung zur Folge haben. Beide Wirkungen können zum Betrieb einer Maschine verwendet werden. Diese wirkt natürlich nicht vorteilhafter als ein anderer Warmemotor, wenn wir die Umwandlung durch Wärmezufuhr oder -entziehung bewirken, der größte Teil der Wärme geht dabei unausgenutzt verloren (Beispiel: Dampfmaschine.) Anders, wenn die Umwandlung durch mechanischen Druck oder Zug bewirkt wird. Dann entspricht die geleistete Arbeit genau der aufgewendeten, ebenso wie die Leistung eines Federmotors der zum Aufziehen der Feder verbrauchten Arbeit gleich ist, die chemische Energie wird völlig ausgenutzt.

Wird die Umwandlung durch chemische Kräfte hervorgerufen, so gilt dasselbe; die chemische Energie verwandelt sich vollständig in mechanische, vorausgesetzt, daß der chemische Prozeß reversibel ist, daß er durch die entgegengesetzte mechanische Kraft rückgängig gemacht werden kann, denn nur dann kann man von chemischer Federkraft sprechen. Bei den gewöhnlich benutzten Motoren, z. B. Gas-, Petroleum- oder Benzinmotoren, ist der Prozeß irreversibel und der Be-

trieb des Motors ist nur in der Art möglich, daß wir die chemische Energie zunächst in Wärme übergehen lassen und den Motor als thermodynamischen wirken lassen, dessen größter Wirkungsgrad bekanntlich durch den eines entsprechenden C a r n o t s c h e n Kreisprozesses gegeben ist. Fassen wir unsern Betrachtungen zufolge die Kondensation eines Dampfes als chemischen Prozeß auf, so wurden wir die Dampfmaschine als chemische Maschine gebrauchen, wenn wir den Dampf nicht durch Verbrennung von Kohle in einem Dampfkessel erzeugen, sondern (wie die Kohle) direkt der Erde entnehmen wurden, etwa in der Nahe eines Vulkans, wo sich heiße Quellen befinden. Die Dampfmaschine wurde uns dann einen Betrag an mechanischer Arbeit liefern, der genau der im Dampfe als sog. latente Wärme enthaltenen Menge chemischer Energie entspricht. Natürlich darf die Maschine nicht als C a r n o t s c h e konstruiert sein, sondern nur als Auspuffmaschine, die den Dampf, der seine Spannkraft verloren oder sich zu Wasser kondensiert hat, einfach ins Freie entläßt. Ein Teil dieser Arbeit wird dabei verwendet zur Überwindung des Luftdrucks.

In gleicher Weise konnten wir z. B. in der Natur vorkommendes Eis zum Betrieb einer Maschine verwenden, indem wir es schmelzen lassen und die dabei auftretende Kontraktionskraft ausnutzen, ebenso irgendeine polymorphe Modifikation oder eine Mischung chemisch aufeinander wirkender Stoffe, deren Reaktion rückgängig wird, wenn wir eine Kraft darauf wirken lassen, deren Richtung entgegengesetzt derjenigen ist, die wir beim Betrieb des Motors ausnutzen. Praktisch verwendbar ist im Falle der Volumänderung nur die Druckkraft, da im Falle des Zuges der Körper zerreißt. Aus gleichem Grunde können wir nicht prüfen, ob eine Reaktion umkehrbar ist, was nötig wäre, um mit Bestimmtheit von einer chemischen Volumelastizität sprechen zu können.

## XXXIX. Die Selbstreinigung flüssiger Kristalle.

Eine charakteristische Eigenschaft der Lebewesen, welche sich auch bei Kristallen findet, ist ihre Eigentümlichkeit, sich frei zu halten von fremden Stoffen oder solche auszuscheiden, wenn sie eingedrungen sind. Gewöhnliches lebloses Eiweiß können wir mit anderem Eiweiß und den verschiedenartigsten Stoffen vermischen, ohne daß es aufhört Eiweiß zu sein, eine Amöbe dagegen stirbt ab, wenn wir versuchen, sie aufzulösen. Es sei hier hingewiesen auf das über halbbegrenzte Tropfen<sup>1)</sup> (S. 327) gesagte. Ein Öltropfen an der verschwommenen Grenze von Wasser und Alkohol ist nur auf der ersten Seite scharf begrenzt und verläuft auf der andern diffus in den Alkohol. Eine ähnlich diffus in lebloses Eiweiß übergehende Amöbe ist unmöglich, es kann keine lebenden Lösungen (kontinuierliche Übergänge von lebender in leblose Materie) geben, eben weil erstere mit einer Seele verbunden ist, letztere nicht, gleichgültig, ob wir die monistische oder dualistische Auffassung annehmen. Ebenso wenig, aber aus anderen Gründen, gibt es halbbegrenzte Kristalltropfen, denn zur Bildung solcher wären drei isomorph-kristallinische Flüssigkeiten nötig, an deren Grenze aber überhaupt keine scharfe Oberfläche, wie sie die Tropfenbildung voraussetzt, auftreten kann, da im Falle der Isomorphie die Mischbarkeit unbeschränkt ist.

In seltenen Fällen und in geringem Maße kann lebende Substanz fremde Stoffe aufnehmen, sie läßt sich z. B. kunst-

1) Siehe O. Lehmann, Wied. Ann. 43, 516, 1891.  
Lehmann, Flüssige Kristalle

lich färben. Gleiches gilt, wie ich gezeigt habe<sup>1)</sup>, von festen und flüssigen Kristallen. Im allgemeinen gilt aber das „Gesetz der getrennten Kristallisation“ (S 123), es gelingt nicht, Kristalle zur Aufnahme fremder Stoffe in molekularer Verteilung aufzunehmen, ja selbst grobere Partikelchen werden von wachsenden Kristallen durch Wirkung der „Kristallisationskraft“ (S 330) zurückgeschoben. Tadellos reine Kristalle (z. B. von Gips), bilden sich selbst aus schlammigen Mutterlaugen.

Nach Aufstellung der Hypothese, die Gestaltungskraft der flüssigen Kristalle sei durch Anisotropie der Expansivkraft veranlaßt (S 179), versuchte ich natürlich sofort, die Abhängigkeit der mittleren Molekulargeschwindigkeit von der Richtung durch Beobachtung der Brown'schen Molekularbewegung zu prüfen. Hierzu mußten in den flüssigen Kristallen feine Pulver suspendiert werden, es mußte eine kolloidale Suspension in einer kristallinischen Flüssigkeit erzeugt werden. Ist aber eine „kristallinische kolloidale“ Lösung nicht ein Widerspruch in sich selbst? Die Versuche ergaben, daß sich in Wirklichkeit eine solche nicht herstellen läßt.

Wächst ein flüssiger Kristall in einer schlammigen Masse oder in einer kolloidalen Suspension, so schiebt er, wie ein fester Kristall, vermöge der Kristallisationskraft die suspendierten Teilchen zurück. Zur Beobachtung kann man z. B. Paraazoxyanisol in Monobromnaphthalin gelöst benutzen. Als kleine suspendierte Partikelchen eignen sich die winzigen kugelförmigen braun gefärbten Sporen des Staubbildes (Lykopodium), den man häufig auf Rasenplätzen im Walde findet. Da sie einzeln deutlich sichtbar sind und alle gleiche Größe haben, so kann man das Zurückdrängen durch die beim Abkühlen der heiß gesättigten Lösung entstehenden Kristalle deutlich verfolgen. Eine weitaus feinere Suspension gibt die

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 543, 1891, Wied. Ann. 51, 47, 1894, Ann. d. Phys. 8, 908, 1902.

als „Tusche“ bezeichnete schwarze Tuschiefarbe von Th Gunzberg in Würzburg, welche aus äußerst fein zerriebenen Rußpartikelchen mit einem öligen oder seifenartigen Bindemittel besteht. Man muß die stärksten Vergrößerungen anwenden, um die einzelnen Partikelchen zu erkennen. Keines derselben wird aber von den wachsenden festen Kristallen aufgenommen, sie werden vielmehr alle in die Zwischenräume zwischen den Kristallen zusammengedrängt. Gleiches gilt für die Partikelchen einer wirklichen kolloidalen, ja sogar für die meisten kristalloiden Lösungen<sup>1)</sup> Wird beispielsweise eine Anilinfarbe (etwa rote Fettfarbe von E. Merck in Darmstadt) zugesetzt, so wird bei Ausscheidung der festen Kristalle durch Zusammenschieben der Farbstoffteilchen die Färbung immer intensiver und schließlich sieht man, ganz wie im Fall der Tusche, den Farbstoff die schmalen Zwischenräume zwischen den Kristallen erfüllen, während die Kristalle selbst völlig frei von Farbe geblieben sind<sup>2)</sup>

Ganz ebenso verhalten sich die flüssigen Kristalle des Paraazoxyanisols. Wählt man die Konzentration so groß, daß sich bei der Abkühlung der heiß gesättigten, mit Tusche in gleichmäßiger Verteilung versetzten Lösung Kristalltropfen ausscheiden, so werden von diesen die suspendierten Partikelchen zurückgeschoben (die Tropfen selbst bleiben völlig klar)

1) In seltenen Fällen konnte ich flüssige Kristalle künstlich färben (O. L. Ann. d. Phys. 8, 908, 1902); im allgemeinen werden aber stets der isotropen Schmelze beigemischte Stoffe beim Übergang in den flüssig-kristallinen Zustand ausgeschieden. Hierauf beruht die Entstehung der „öligen Streifen“ bei Cholesterylbenzoat (S. 172), welche also in Wirklichkeit Streifen einer öligen d. h. mit der flüssig-kristallinen Masse nicht mischbaren Substanz sind, die Berührung der ersteren mit dem Glas und somit das Auftreten von Pseudoisotropie hindert. Bei Cholesterylcaprylat zeigen sich nur solche bei der Mod. I, während bei der zäheren Mod. II die fremde Substanz unregelmäßige am Glas adhärenende Flecke bildet, die hell auf dunklem Grunde hervortreten. Hierdurch können die beiden Modifikationen leicht unterschieden werden.

2) Eine Tauschung kann natürlich bei Durchsicht hervorgebracht werden durch Farbreste über oder unter den Kristallen

und schließlich sind alle Partikelchen in die engen Zwischenräume zwischen den einzelnen Tropfen zusammengedrängt, so daß diese völlig klar durchsichtig auf schwarzem Grund erscheinen (Fig 203). Erhitzt man, so daß die Tropfen sich wieder auflösen, so verteilt sich die Tusche wieder gleichmäßig in der Lösung, namentlich wenn man durch Bewegen des Deckglases die Mischung befördert.

Versetzt man reine Schmelze von Paraazoxyanisol mit Sporen von *Lykoperdon*, so daß diese gleichmäßig in der Masse verteilt sind und frei schwimmen, wobei sie in geringem Maße Brown'sche Wimmelbewegung zeigen, so werden sie, so-

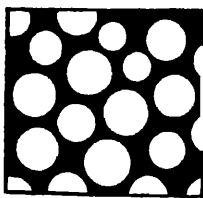


Fig 203

bald die Temperatur unter den Umwandlungspunkt in die flüssig-kristallinische Modifikation sinkt, gegen die begrenzenden Glasflächen gedrängt und erscheinen nun in fester Lage, da sie durch Reibung an diesen Flächen an der Bewegung gehindert werden. Natürlich hindern sie auch das Zustande-

kommen einer regelmäßigen Orientierung in der kristallinen Flüssigkeit, welche sonst, falls sie nicht zugegen sind, durch die an den Glaswänden haftenden dünnen Schichten fester Moleküle hervorgebracht wird (S 223). Daher erscheint nun die Flüssigkeit wesentlich trüber als gewöhnlich. Gleiches gilt für rote Fettfarbe usw.

Es ist mir nicht gelungen, einen feinzerteilten oder kolloidalen Stoff zu finden, der sich in einer kristallinen Flüssigkeit suspendieren ließe, man kann sagen, die flüssigen Kristalle besitzen ein Selbstreinigungsvermögen von ähnlicher Art wie die festen, so daß man flüssig-kristallinische Stoffe durch Umkristallisieren (als flüssige Kristalle) ganz ebenso reinigen kann, wie fest kristallinische durch Umkristallisieren (als feste Kristalle). Es gibt keine flüssig-kristallinen kolloidalen Lösungen <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Man vergleiche hierzu die sogen. Emulsionstheorie flüssiger Kristalle, s. O. Lehmann, Zeitschr. f. Elektrochemie II, 955, 1905,



Insofern sich die Kristalltropfen aus einer Losung oder aus der isotropen Schmelze ausscheiden, ist ihre Selbstreinigung leicht verständlich. Mischt man z. B. *Lykodium* oder *Lykoperdon*sporen mit einer konzentrierten heißen Losung von Phenol in Wasser, welche sich beim Abkühlen in zwei Schichten teilt, eine wasserreiche und eine wasserarme, so sammeln sich die Sporen alle in der letzteren Schicht, die erstere wird davon völlig befreit, offenbar weil die Adhasion zur phenolreichen Losung eine größere ist. So wird also die Selbstreinigung der aus Losungen sich ausscheidenden flüssigen Kristalle wenigstens zum Teil darauf beruhen, daß isotrope Flüssigkeiten stets größere Adhasion zu den in Betracht kommenden feinen Partikelchen haben, dieselben leichter „benetzen“ als die flüssigen Kristalle.

In einer einzigen reinen kristallinischen Flüssigkeit können vereinzelte Körpchen unzweifelhaft ebenso schwebend erhalten werden wie in jeder andern Flüssigkeit, sind es aber viele kleine Partikelchen, so ballen sich dieselben merkwürdigerweise ebenso zusammen wie beim Vorhandensein eines Lösungsmittels, es findet Ausflockung (Agglutination, Koagulation oder Sedimentation) statt, wie wenn die Partikelchen mit einer dünnen Haut einer zweiten Flüssigkeit überzogen waren, von welcher sie benetzt werden, während die Adhasion zu den flüssigen Kristallen eine geringe ist. Man kann dies leicht bei Paraazoxyanisol beobachten, wenn man eine kleine Menge ohne Deckglas auf einem Objektträger schmilzt, erstarren läßt, über einer kleinen Terpentinolflamme etwas berußt

u diese Zeitschr 8, 42, 1907. Dieselbe vermag das Selbstreinigungsvermögen nicht zu erklären. R. Schenck (Jahrb d Radioakt u Elektronik 6, 630, 1910) spricht von der „stark ausgeprägten Fähigkeit der kristallinisch-flüssigen Phasen, andere Stoffe, selbst wenn diesen die Fähigkeit, anisotrope Flüssigkeiten zu bilden, völlig abgeht, aufzulösen“. Ich habe dagegen bereits früher mehrfach darauf hingewiesen, daß sich flüssige Kristalle ebensoschwer färben lassen wie feste (O. Lehmann, Ann d Phys 9 727 1902). Häufig sind Farblösungen kolloidale Lösungen.

und nun unter Deckglas abermals schmilzt und durch Hin- und Herschieben des Deckglases gleichmäßige Verteilung der Rußpartikelchen in der isotropen Schmelze herbeiführt. Sobald die Umwandlung in die flüssig-kristallinische Masse eintritt, erfolgt die Ausflockung der Rußteilchen.

Da es sich um eine charakteristische Eigentümlichkeit der kristallinen Flüssigkeiten handelt, welche den amorphen Flüssigkeiten fehlt, wird man die Ursache der Selbstreinigung in der für diese Flüssigkeiten ebenfalls charakteristischen Eigenschaft der Homootropie suchen müssen, der Wirkung der molekularen Richtkraft. Diese verhindert z. B., daß eine verschieden orientierte Partie in einem flüssigen Kristall auf die Dauer eingeschlossen bleibt, eine solche wird gewissermaßen hinausgedrängt und währenddessen allmählich in gleiche Richtung gebracht (spontane Homootropie S. 183). Die zum Raumgitter vereinigten Moleküle üben derartige Kräfte aus, daß ein falsch orientiertes oder fremdartiges Molekül, vereinzelte Ausnahmen (Zwillingsstellung, Isomorphismus usw.) abgerechnet, falls es einzudringen versucht, nicht in den Verband aufgenommen, sondern durch die starker herangezogenen gleichartigen und gleich orientierten Moleküle hinausgeschoben wird. Ähnlich müssen wohl auch Molekülkomplexe oder kleine sichtbare Partikelchen verdrängt werden.

Amorphe Flüssigkeiten, welche als Gemenge verschiedenartiger Moleküle aufzufassen sind oder mindestens keine Homootropie besitzen (S. 120), vermögen sich aus letzterem Grunde nicht von suspendierten Partikelchen zu befreien, darum gibt es **amorphe kolloidale Lösungen** und nur solche.

## XL. Flüssige Kristalle und Magnetismus.

Aufschluß über die Natur der besprochenen molekularen Kräfte werden wir erhalten, wenn wir versuchen, Modelle zu konstruieren, welche die tatsächlichen Kraftwirkungen der flüssigen Kristalle nachzuahmen gestatten. Wie bereits bemerkt, muß man die Moleküle der Kristalle anisotrop annehmen, denn kugelförmige Moleküle könnten keine molekulare Richtkraft ausüben. Man könnte etwa an Stäbchen denken, welche durch eine Art von Scharnieren zu einem System, wie die Fig. 204—210 zeigen, vereinigt sind. Versucht man aber ein solches System zu tordieren, was bei einzelnen überhaupt nicht möglich ist, so ergeben sich wesentlich andere Deformationen, als bei kristallinen Schichten (vgl. Fig. 211—215 und Fig. 105 auf S. 189). Die Verbindung der Moleküle kann also keine starre sein.

Am ehesten könnte man an magnetische Wirkungen denken, da sich, wie auf S. 187 hervorgehoben, die flüssigen Kristalle ähnlich verhalten wie ein Aggregat kleiner frei beweglicher Magnetstäbchen, z. B. wie der Bart von Eisenfeilsparn an einem Magneten. Mit dieser Auffassung harmonisiert die Möglichkeit des sog. Kristallmagnetismus, der Einstellung einer aus einem Kristall geschliffenen Kugel im Magnetfeld in bestimmter Richtung, insbesondere aber das Verhalten flüssiger Kristalle magnetischen Kräften gegenüber.

Kristalltropfen von Azoxyanisol zwischen die möglichst genäherten Polschuhe eines starken Elektromagneten gebracht

1) Vgl. O. L e h m a n n, Flüssige Kristalle, Taf. 35—38, S. 74

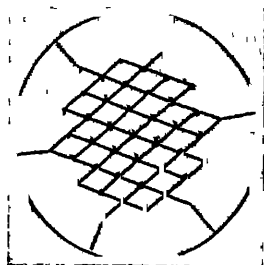


Fig 204

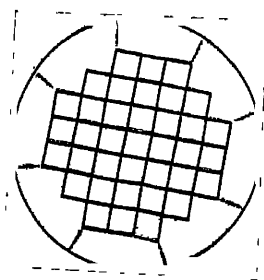


Fig 205

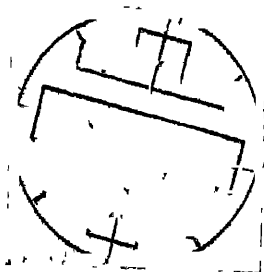


Fig 206

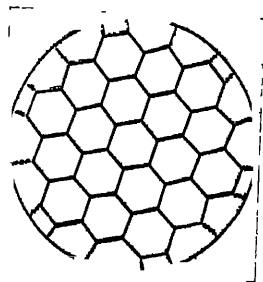


Fig 207

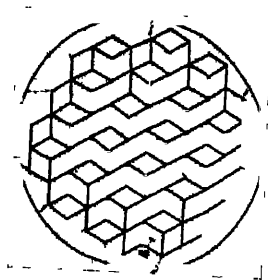


Fig 208

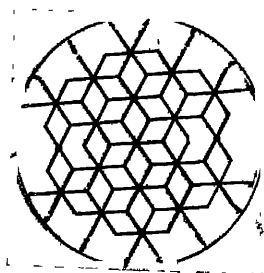


Fig 209.

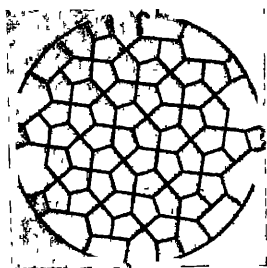


Fig 210

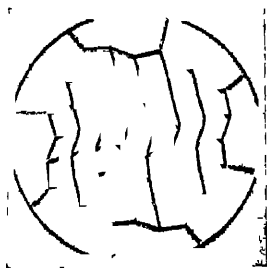


Fig 211

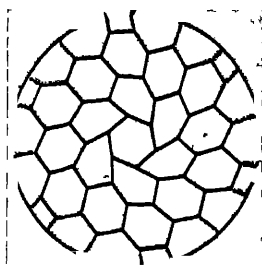


Fig 212

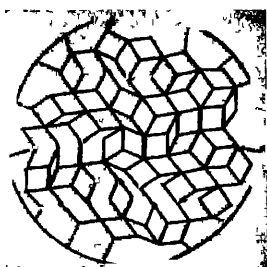


Fig 213

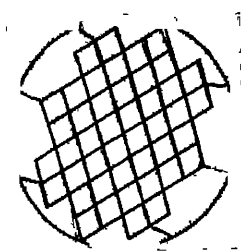


Fig 214

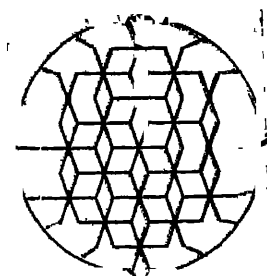


Fig 215

und zwischen gekreuzten Nicols projiziert, zeigen nämlich eine auffällige Änderung ihrer inneren Struktur, sobald das Magnetfeld erregt wird (Fig 216) Die Auslöschungen werden überall, mit Ausnahme der Symmetrie- und Konvergenzpunkte

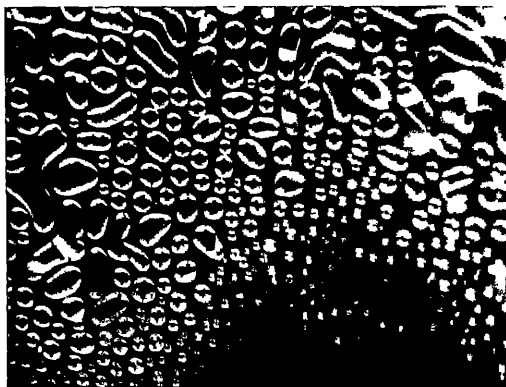


Fig 216

und der Randstellen, den Kraftlinien parallel bzw senkrecht dazu (Fig 217.) Mit dem Verschwinden des Magnetfeldes kehrt sofort die frühere Struktur wieder zurück



Fig 217

Waren die Moleküle in Wirklichkeit kleine drehbare Magnetstabchen, so mußten sich alle flüssigen Kristalle paramagnetisch verhalten. Dies trifft indes nicht zu, man kann höchstens an astatische Magnetsysteme denken, welche wohl gegenseitig richtend aufeinander einwirken, in einem homogenen Magnetfeld aber keine bestimmte Stellung an-

nehmen. Fig. 218 zeigt ein quadratisches System dieser Art aus 4 gebogenen Magnetstaben gebildet, Fig 219 ein kubisches

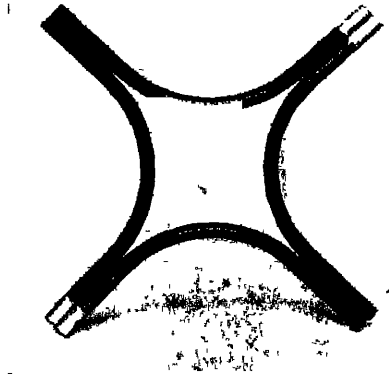


Fig 218

aus 12 solcher Magnete bestehend Ebene astatiche Systeme dieser Art hätten die Tendenz, sich zu Gittern zu ordnen, wie

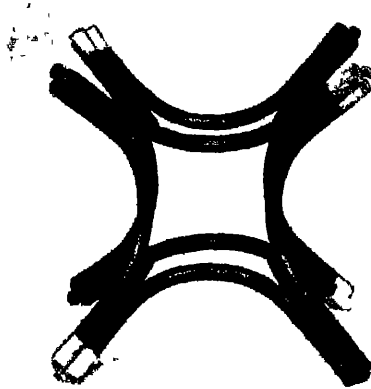


Fig 219

ein solches Fig. 220 zeigt, wobei auch die in der Luft verlaufenden magnetischen Kraftlinien durch kurze, die Pole ver-

bindende Bogenstücke dargestellt sind. Ebenso wurden sich kubische Systeme zu einem ebenen Gitter, wie Fig 221, oder

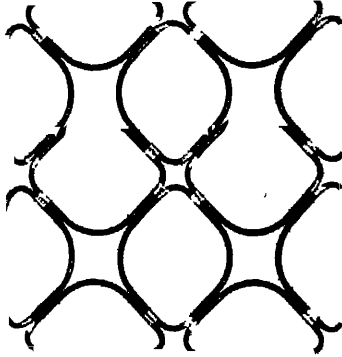


Fig 220

zu einem Raumgitter, wie Fig 222, ordnen können und in dieser Zusammenstellung in stabilem Gleichgewicht sein. Von wirk-

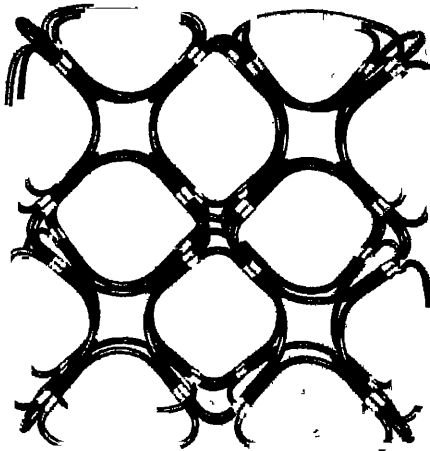


Fig 221

lichen Magnetsystemen kann aber natürlich keine Rede sein. Immerhin waren wirkliche magnetische Kräfte durchaus nicht



ausgeschlossen, insofern solche auch hervorgehen können durch Bewegung von Elektronen.

Bereits Berzelius dachte an elektrische Natur der chemischen Kräfte, die Größe der chemischen Verbindungswärme, die elektrolytischen Erscheinungen usw. lassen sich kaum anders verstehen. Die Entstehung der Reibungselek-

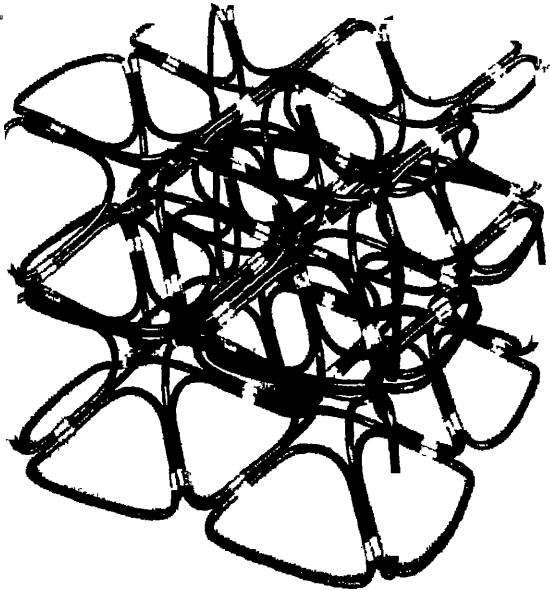


Fig 222

trizität erklärt sich vielleicht durch Zerreißen der Moleküle an der Grenzfläche, in dem der positive Teil leichter in den einen Körper eindringt<sup>1)</sup>, der negative leichter in den andern

1) Die auf dem Konduktor einer Elektrisiermaschine angehäuften Elektronen können sich nicht von dem Konduktor entfernen, selbst nicht wenn sich dieser im Vakuum befindet, obschon sie sich gegenseitig abstoßen und sowohl in dem Konduktor wie in dem Vakuum frei bewegen können. Letzteres gilt allerdings nur für die negativen

Seit der Aufstellung des Begriffes der Elektrizitätsatome durch H v H e l m h o l t z (1881) und der Ausbildung der Elektronentheorie durch H A L o r e n t z, L a r m o r und J. J. T h o m s o n und ganz besonders seit Entdeckung der Radioaktivität durch H B e c q u e r e l und P und S C u r i e ist die Vorstellung, in den Atomen müßten ganz enorme Mengen von elektromagnetischer Energie vorhanden sein, unabweisbar geworden. Die Absorption und Dispersion des Lichtes läßt sich nur unter dieser Annahme verstehen, ebenso die dielektrische Polarisation, die elektrische Spannkraft, der elektrische Wind, die Beziehung zwischen Warmestrom und elektrischem Strom, die Spektrallinienserien, das Z e e m a n -Phänomen, das Verhalten der Kathoden- und Kanalstrahlen, und vor allem das Auftreten von  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Strahlen beim Atomzerfall der radioaktiven Stoffe und das spontane Freiwerden ungeheurer Mengen von Wärme bei diesem Zerfall, die chemische Valenz und Verbindungswärme, das Auftreten von Magnetfeldern in den Sonnenflecken und die Polarlichter usw. Nach Lord K e l v i n und J J T h o m s o n kann man sich vorstellen, in einem solchen radioaktiven Atom kreisten negative Elektronen in unregelmäßigen Winkelabständen im Innern einer kugelförmigen positiv elektrischen Hülle, wobei fortwährend etwas elektromagnetische Strahlung ausgesandt wird, bis schließlich das Gleichgewicht gestört wird und Zerfall eintritt<sup>1)</sup>

Elektronen, da die positiven mit materiellen Atomen fest verbunden sind. Welche Kraft die Elektronen am Konduktor festhält, ist nicht bekannt (Vgl. O L e h m a n n, Das Vakuum als Isolator, Verh. d. Karlsr. nat. Ver. 17, 34, 1904 u. Boltzmann-Festschrift 1904, 287, H S i e v e k i n g, Ann. d. Phys. 20, 209, 1906). Siehe auch G J ä g e r, Zur Theorie des W i e d e m a n n - F r a n z s c h e n Gesetzes. Wien. Ber. 117, S. 869, 1908. Die Erscheinung wird auch dadurch nicht verständlich, daß man mit W W i e n, Ann. d. Phys. 5, 507, 1901, G M i e, Lehrb. d. Elektr. u. Magn., Stuttgart 1910, S. 692 und O L e h m a n n, Das Relativitätsprinzip, Verh. d. Karlsr. nat. Ver. 23, 1910 die Materie lediglich aus positiven und negativen Elektronen bestehend betrachtet.

1) Siehe M B o r n, Phys. Zetschr. 10, 1031, 1909

Sehr für die Zusammensetzung der Atome aus Elektronen sprechen auch die Untersuchungen L e n a r d s über die Absorption der Kathodenstrahlen, welche auf eine außerordentlich geringfügige Raumerfüllung der eigentlichen Materie hinweisen L e n a r d <sup>1)</sup> sagt: „Was wir in dem von ihr eingenommenen Raume gefunden haben, waren nur Kraftfelder, wie sie sich auch im freien Äther ausbilden können Was sind dann jene Grundbestandteile aller Atome, auf welche wir durch das Massengesetz der Kathodenstrahlenabsorption geführt wurden? Offenbar in der Hauptsache ebenfalls nur Kraftfelder, wie die ganzen Atome!“ und S 35 „Man geht wohl nicht fehl, wenn man diese äußeren Kräfte der Moleküle identifiziert mit den Kräften der Festigkeit, der Elastizität, der Kohäsion und Adhäsion, kurzum mit den schon lange bekannten, aber nur nicht gleich für elektrisch gehaltenen Molekularkräften überhaupt.“

Man konnte sich also die magnetischen Kräfte der Atome hervorgebracht denken durch kreisende Elektronen<sup>2)</sup>, etwa in der Art, daß masselose negative Elektronen schwere positive Ionen umkreisen<sup>3)</sup> und infolge der ablenkenden Wirkung der

1) P L e n a r d , Über Kathodenstrahlen, Leipzig, Barth 1906, S 36

2) Über die Valenzlehre auf atomistisch-elektrischer Basis siehe J S t a r k , Jahrb d Radioakt u. Elektronik 5, 124, 1908. Beibl. 33, 201, 1909 Über die Zahl der Elektronen im Atom siehe J B o s s e l e r , Comptrend 146, 686, 1908 (Beibl 33, 238, 1909) u K K i l c h l i n g , Dissert, Freiburg i B 1910

3) Vielleicht hängt damit auch der eigentümliche Einfluß eines Magnetfeldes auf die elektrische Entladung im hohen Vakuum zusammen (vgl O L e h m a n n , Verh d Karlsr. nat Ver 17, 34, 1904 und R i g h i , Physik Zeitschr 11, 158, 1910) Über kreisende Elektronen s auch G A S c h o t t , Beibl 33, 789, 1909 Die Literatur über bewegte Elektronen ist eine sehr umfangreiche Beispielsweise seien erwähnt H A L o r e n t z , Enzyklopädie der math Wissensch , Leipzig, Teubner 5 (2), 145 u ff 1904, A E i n s t e i n , Ann d. Phys 17, 891, 1905, M. A b r a h a m - F ö p p l , Theorie der Elektrizität, Leipzig, Teubner 1908, Phys Zeitschr 11, 527, 1910, H M i n k o w s k i , Gött Nachr 21 XII 1908 Zu einer befriedigenden Lösung ist die

von ihnen selbst erzeugten Magnetfelder sich in verschlungenen Bahnen bewegen. Denkt man sich nämlich zwei solche Systeme zunächst in kreisförmiger Bahn sich bewegender Elektronen, so werden dieselben wie kreisförmige Blattmagneten das Bestreben haben, sich anzuziehen<sup>1)</sup> und zwar so, daß die Umlaufsrichtung in beiden Kreisen dieselbe wird. Vollige An-

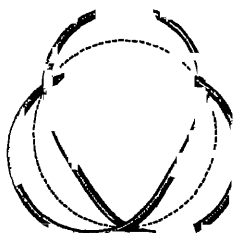


Fig 223

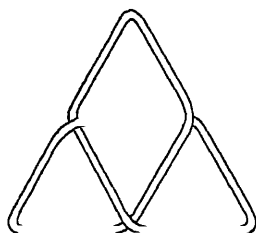


Fig 224

naherung wird durch die elektrostatische Abstoßung der positiven Ionen, um welche sie kreisen, verhindert. Da sich jedes Elektron im magnetischen Felde des andern Systems bewegt, wird es magnetisch abgelenkt und beschreibt statt eines Kreises eine Bahn vergleichbar einer Sinuskurve, die auf einen Kreis als Abszissenachse aufgetragen ist, im einfachsten Fall eine Knotenlinie, wie sie in Fig 223 dargestellt ist, insofern nicht

Theorie dennoch bis jetzt nicht gelangt, denn man muß den Elektronen eine gewisse Größe und Gestalt zuschreiben und Deformierbarkeit derselben, also innere Kräfte annehmen (s. G. Mie, *Lehrb. d. Elektr. u. d. Magn.* 1910, S. 311 u. 691), was schließlich dazu führt, sie als Aggregate noch kleinerer Individuen zu betrachten und so in infinitum, da für uns nur Kraftwirkungen von Individuen begreiflich sind, an deren Stelle wir unser eigenes Ich setzen können (s. O. Lehmann in *Frick's phys. Technik*, 7. Aufl., Bd. I (2), S. 633, 665, 735, 1905). Fortschritte sind namentlich zu erhoffen von dem Studium der elektrischen Entladungen und der Radioaktivität (s. z. B. *Frick l. c.* Bd. II (2)). Über Versuche einer mechanischen Deutung der elektrischen Erscheinungen vgl. P. Lenard, *Sitzb. d. Heidelb. Akad.* 4. VI 1910 und H. Witte, *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik* 7 (2) 1910.

1) Falls die (absolute?, Relativitätsprinzip?) Geschwindigkeit größer als die „kritische“ im Sinne der alten Theorie von W. Weber ist

nur Schwingungen in der Ebene des Kreises stattfinden, sondern auch Ablenkungen darüber und darunter. Fig 224 stellt die Knotenlinie zu einem Dreieck verzerrt dar. Ein derart bewegtes Elektron wirkt wie ein elektrischer Strom von der Form seiner Bahn, also wie ein gleichgestalteter Blattmagnet, der in der dreieckigen Mittelfläche doppelte Stärke hat<sup>1)</sup>

Wenn mehrere Systeme dieser Art sich begegnen, werden sie suchen, sich zu einem Oktaeder zusammenzusetzen,

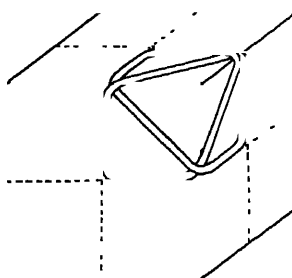


Fig 225

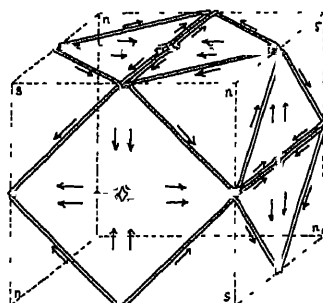


Fig 226

derart, daß 8 dreieckige Flächen (Fig 224) abwechselnd im entgegengesetzten Sinn vom Strome umflossen werden, sich also abwechselnd nord- und sudmagnetisch verhalten.

Da indes die 8 positiven Ionen sich gegenseitig abstoßen, wird sich das Oktaeder in einen Würfel verwandeln, auf dessen Ecken die Knotenlinien aufgetragen sind (Fig 225) und zwar so, daß sie sich überall dicht aneinander anschmiegen (Fig 226), weil überall gleichgerichtete Strome sich begegnen. Fig 227 zeigt ein Drahtmodell einer solchen Stromkombination, welche sich also wie ein Würfel verhält, dessen Ecken abwechselnd

1) Über kompliziertere Knotenlinien siehe O L e h m a n n, Molekularphysik, Leipzig, W Engelmann, Bd II, Taf VII, 1889. Über Berechnung der elektrodynamischen Kräfte zwischen dreieckigen und sonstigen polygonalen Strömen siehe F r c G M ü l l e r, Zeitschr. f d phys u chem. Unterricht 22, 146, 1909.

nord- und sudmagnetisch sind Aus vier solcher Würfel, die sich frei bewegen können, wurde sich demnach von selbst ein

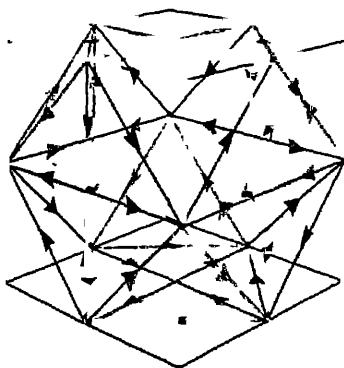


Fig 227

Gitter, wie Fig 228 bilden entsprechend dem Magnetsystem Fig. 221; aus 8 ein Raumgitter wie Fig 229 entsprechend dem

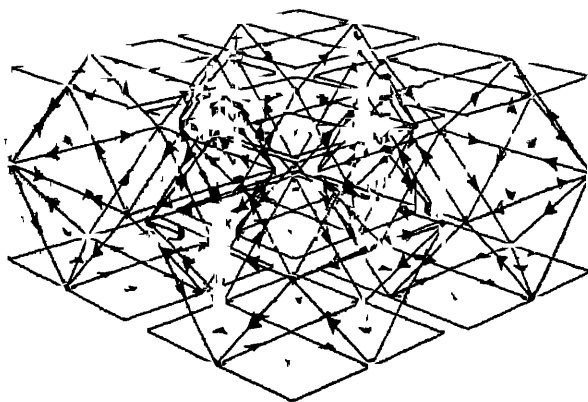


Fig 228

Magnetsystem Fig 222 Letzteres System stellt zugleich den Verlauf der magnetischen Kraftlinien des Systems 229 dar

Natürlich kann man die Zahl solcher Würfelmoleküle beliebig erhöhen und derart beliebig ausgedehnte Raumgitter konstruieren. Noch größere Mannigfaltigkeit ergibt sich, wenn an Stelle des Würfels ein Parallelelepiped (Fig 230) gesetzt wird und etwa die eine Hälfte der Ecken mit andern Knotenströmen besetzt ist, als die andere (hemimorphe Strukturen)

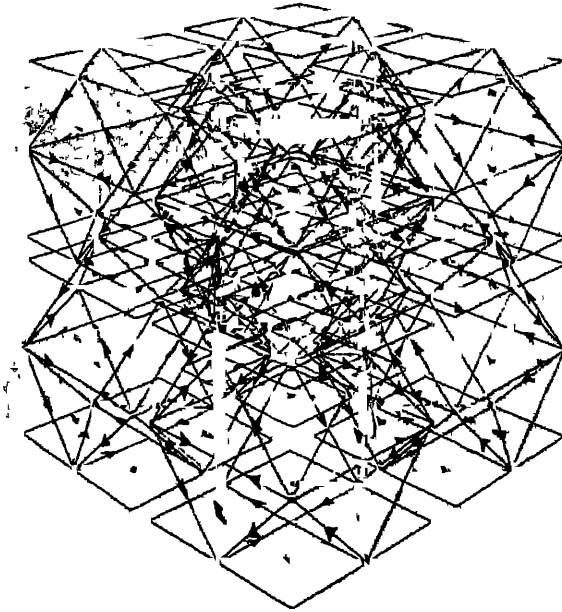


Fig 229

Diese Raumgitteranordnung, welche ganz der der Kristallmoleküle gleicht, ist die e i n z i g e A r t, in welcher die Stromsysteme sich in stabilem Gleichgewicht befinden, ähnlich wie auch die Kristallmoleküle sich, meinen Ergebnissen zufolge, nur zu einem einzigen Raumgitter zusammenlagern können.

Trotz der abstoßenden Kraft der positiven Ionen besitzt jedes würfelförmige (parallelelepipedische) System innern Zu-

sammenhang und ebenso das daraus gebildete Raumgitter, weil die magnetischen Kraftlinien, die bekanntlich sich stets zu kontrahieren suchen, mit den Elektronenbahnen verschlungen sind, wie das Modell Fig. 231 zu veranschaulichen

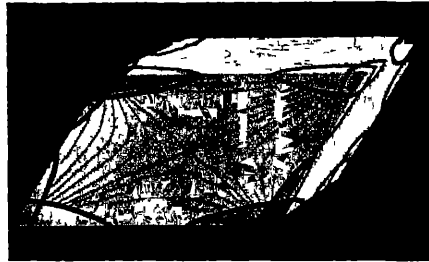


Fig 230

versucht, in welchem der Einfachheit halber lediglich Kreisströme in den Wurfecken angebracht sind und in sich zurücklaufende Spiralfedern an Stelle der Kraftlinien

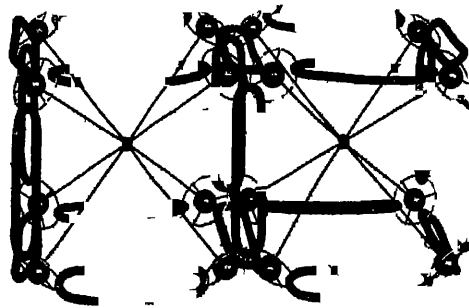


Fig 231

Anfanglich wurde von einem das positive Ion umkreisenden negativen Elektron gesprochen. Ein solches würde beständig elektrische Wellen aussenden (circulare, aus zwei auf einander senkrechten linearen kombiniert zu denkende), die Energie verbrauchen und so die Geschwindigkeit des



Elektrons allmählich herabmindern müssen, was natürlich ausgeschlossen ist. Ein rotierender elektrischer Halbkreis würde sich ebenso verhalten, nicht aber ein ganzer Kreisring. Es werden somit die von der einen Hälfte erzeugten Wellen durch die von der andern erzeugten aufgehoben, so daß kein Energieverbrauch stattfindet. Man wird also mindestens zwei Elektronen auf jeder Bahn kreisend anzunehmen haben. Doch ist auch dann die Strahlung nur vermindert, nicht beseitigt.

Denkt man sich in einem Raumgitter, wie Fig 229, einen Würfel in der Mitte gedreht, so werden sich an allen Ecken anziehende und abstoßende Kräfte geltend machen, die ihn in die Anfangslage zurückzubringen streben (Vgl Fig 232, S 366). Dies ist qualitativ die Fundamentaltatsache der Elastizität.

In quantitativer Hinsicht wäre nachzuweisen, daß das Hookesche Gesetz und die bisherige Elastizitätstheorie sich ergeben, deren Gleichungen im wesentlichen sich mit der Erfahrung im Einklang befinden. Dieser Nachweis stößt vor allem auf die Schwierigkeit, daß nicht ohne weiteres zu ersehen ist, inwieweit eine Deformation der Moleküle stattfindet. Die künstliche Zwillingsbildung weist darauf hin, daß ein derartiges Molekül mechanisch geradezu in sein Spiegelbild umgeklappt werden kann. Ebenso weisen die Entstehung von Doppelbrechung durch Druck und die magnetische Drehung der Polarisationssebene des Lichts auf beträchtliche Deformation der Moleküle hin<sup>1)</sup>.

Tritt Gleiten der Moleküle aneinander ein, d. h. wird die Elastizitätsgrenze überschritten, so geht die Streckung oder

1) Selbst nach van der Waals, Zeitschr f phys Chem 38, 257, 1901, ist das Volumen der Atome, d. h. die Größe b der Zustandsgleichung nicht vollkommen konstant. Die stärkere Wärmestrahlungsemission von rauhgemachten, d. h. oberflächlich deformierten Messing und ähnliches weist auf polymorphe Umwandlung durch Druck hin. Siehe auch O Lehmann, Molekularphysik I, 183, 1888, Flüssige Kristalle 1904 S 222, E Cohen u K Inouye, Zeitschr f physik Chem 68, 214, 1909. Wahrscheinlich entstehen durch Druck Mischkristalle von zwei Modifikationen.

Stauchung der Moleküle beim Nachlassen der Kraft nicht mehr vollständig zurück, die Doppelbrechung wird deshalb bleiben. Vielleicht ist die Ursache dieser künstlichen Doppelbrechung indes nur eine teilweise Parallelrichtung der Moleküle (erzwungene Homootropie) ohne Formänderung derselben.

Das Gleiten der Moleküle ist begleitet von Auftreten von Reibungswärme. Man kann sich vorstellen, daß bei fortschreitendem Gleiten einer Molekülschicht über die andere zunächst Verdrehung (bzw. Deformation) der Moleküle stattfindet, durch welche Energie elastischer Spannung erzeugt wird. Schließlich aber schnellen die abgelenkten Moleküle zurück, geraten also in Schwingungen (äußere und innere), welche in ungeordnete Molekularbewegung, d. h. in Wärme übergehen, vielleicht unter Emission von Elektronen, insofern die Wärme jedenfalls zum großen Teil auf Elektronenbewegung beruht. Die Wärme, welche infolge von elastischer Nachwirkung oder Hysteresis unterhalb der Elastizitätsgrenze entsteht (wohl nur wenn die Kristalle fremde Moleküle enthalten, z. B. solche anderer Modifikationen in der Nähe eines Umwandlungs- oder Schmelzpunktes), dürfte ähnlichen Grund haben<sup>1)</sup>.

Ob die Elastizitätsgrenze überschritten wurde, ließe sich bei Kristallen optisch durch Auftreten erzwungener Homootropie erkennen. Das Auftreten von spontaner Homootropie ist nur möglich, wenn die Elastizitätsgrenze Null ist, d. h. es ist das Charakteristikum des flüssigen Zustandes, welches praktisch allerdings insofern versagt, als die Zeitdauer, welche die Parallelrichtung der Moleküle (Auslöschungsrichtungen) in Anspruch nimmt, außerordentlich groß sein kann.

Bei flüssigen Kristallen ohne Gestaltungskraft tritt zwar die molekulare Richtkraft noch in Tätigkeit, vermag aber keine polyedrische Form mehr zu erzeugen. Bei den gewöhnlichen isotropen Flüssigkeiten ist sie nicht einmal im-

<sup>1)</sup> Die Möglichkeit der Elektrolyse von regulären Jodsilberkristallen beweist die Löslichkeit von Silberionen in diesen.

stande, regelmäßige Struktur hervorzubringen. Als Ursache kann man außer geringer Anisotropie der Moleküle auch große Abstände derselben annehmen. Die Struktur kugelförmiger Kristalltropfen scheint sich ohne Schwierigkeit durch unsere Modellmoleküle nachahmen zu lassen, bezüglich der Erklärung der Isotropie gewöhnlicher Flüssigkeiten kann man aber verschiedener Ansicht sein, welches die Ursache ihrer Kohäsion ist. Verdreht man z. B. in einem Gitter, wie Fig. 228 eines der quadratischen astatischen Systeme um  $90^\circ$ , so kommen jeweils gleichartige Pole einander gegenüber und an Stelle der Anziehung tritt gleich starke Abstoßung. Im Falle unregelmäßiger Lagerung der Moleküle werden sich also alle Anziehungs- und Abstoßungskräfte kompensieren, es ergibt sich keine „Kohäsion“, welche umstände wäre, der durch den Bewegungszustand der Moleküle bedingten Expansivkraft das Gleichgewicht zu halten. Die tatsächlich vorhandene sehr beträchtliche Kohäsion muß also einen andern Grund haben, als magnetische Wirkungen, d. h. orientierende und attraktive Molekularkräfte sind prinzipiell voneinander verschieden, ebenso wie die letzteren von der Gravitationskraft, welche ebenfalls nicht auf magnetische Kräfte zurückgeführt werden kann <sup>1)</sup>

Im Grunde ist die Kraft identisch mit der Adsorptionskraft, welche zwei Flüssigkeiten aufeinander ausüben, wie

1) Aus dem Relativitätsprinzip folgt allerdings endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der Gravitationskraft (vgl. G. Mie, I c S 716), welche auf Verwandtschaft mit elektromagnetischen Kräften hinweist. H. A. Lorentz (Enzyklopädie der mathem. Wissenschaft 5, (2) 1907) sucht sie zu erklären durch Überwiegen der Attraktion ungleichartiger Elektronen über die Repulsion gleichartiger, J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik, Leipzig, Hirzel 1910, durch ungeordnete elektromagnetische Felder. A. Korn, IV Congresso intern. dei matematici, Rom, Atti 1909, S. 89, glaubt ähnlich wie Bjerknes die Schwere auf Pulsationen der Moleküle in einem inkompressiblen Äther zurückführen zu können, dessen Existenz aber Einsteins Relativitätsprinzip (Ann. der Phys. 17, 891, 18, 639, 1905) trotz der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der Gravitation ausschließt.

bereits auf S 96 dargelegt wurde. Solche konnten nach der Mischung mittelst halbdurchlässiger Kolben getrennt werden. Die zum Abpressen erforderliche Arbeit, welche durch Überwindung des osmotischen Druckes geleistet wird und als Kompressionswärme zum Vorschein kommt, wäre nach van t' Hoff ebenso groß, wie wenn die Stoffe im Gaszustand auf das kleinere Volumen gebracht worden wären, da die Moleküle keine Änderung erfahren. Vorausgesetzt ist dabei aber, die Arbeit der Adsorptionskraft, welche gleich der Differenz der beiden Binnendrucke ist, entspreche genau der Arbeit zum Auseinanderziehen der Moleküle auf das größere Volumen, welche Voraussetzung nur dann zulässig erscheint, wenn das Gesamtvolumen sich nicht ändert. Ist dies nicht der Fall, so wird mehr oder weniger Wärme entstehen müssen. Im Falle der Mischung der Flüssigkeiten erhält man die sog. Mischungswärme. Dies gilt namentlich auch für beschränkt mischbare Flüssigkeiten, deren Kondensation (Ausscheidung) der Kondensation eines Dampfes vergleichbar ist (falls nicht in letzterem Fall gleichzeitig Umwandlung von Dampf- in Flüssigkeitsmoleküle stattfindet). Denkt man nämlich die sich in Tröpfchen ausscheidende Flüssigkeit nicht auf gewöhnlichem Wege, sondern durch Abpressen mittelst eines halbdurchlässigen Kolbens zur Ausscheidung gebracht, so mußte zunächst der osmotische Druck (bei verdünnten Lösungen zu ermitteln durch Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung) dem Boyle'schen Gesetze entsprechend zunehmen und dann bis zu völliger Kondensation konstant bleiben, ganz wie die Tension eines gesättigten Dampfes vom Volumen unabhängig ist. Die Kondensationswärme entspricht nicht, wie im Falle der gleichartigen Entmischung von Gasen der Kompressionsarbeit, insofern die gelöste Flüssigkeit durch die Ausscheidung auf kleineres Volumen gebracht wird, es addiert sich vielmehr hierzu noch die Arbeit der Kohäsionskraft und im Fall der Kondensation des Dampfes die Umwandlungswärme beim Übergang der Dampf- in Flüssigkeitsmoleküle (Vgl S 122). Ähnliches gilt für den Fall der Kristallisation, die ebenfalls durch

Abpressen mittelst eines halbdurchlässigen Kolbens bewirkt werden kann, doch kommt hier weiter die Wirkung der orientierenden Kraft in Betracht, insofern sie eine bedeutende scheinbare Zunahme der Kohäsionskraft bewirkt<sup>1)</sup>, zu welcher nämlich nun die magnetische Attraktionskraft der parallel gerichteten Moleküle hinzukommt. Ferner wird ganz wie im Fall des Dampfes die vorwiegend in Lösung befindliche Modifikation nicht identisch sein mit der auskristallisierenden, ja es werden verschiedenartige Dissoziationsvorgänge, sogar elektrolytische Dissoziation, in Betracht zu ziehen sein, so daß in der Kristallisationswärme außer Kompressions- und Kohäsionsarbeit auch Umwandlungs- und chemische Verbindungswärmen enthalten sein werden. Leistet die Kristallisationskraft beim Wachsen der Kristalle mechanische Arbeit, wie bei den auf S. 331 beschriebenen Versuchen, so wird die Kristallisationswärme um den äquivalenten Betrag vermindert erscheinen. Da nun die Arbeit der Kristallisationskraft, wie bereits bemerkt, von der Richtung abhängt, gilt dies auch von der Wärme, die zum Vorschein kommt, wenn keine solche Arbeit geleistet wird, d. h. die Kristallisations- und somit auch die Umwandlungswärme ist von der Richtung abhängig, vermutlich in der Weise, daß die normale Kristallform der größten Arbeit der Adsorptionskraft entspricht<sup>2)</sup>. Da diese Anisotropie der Lösungs-, Schmelz-, Verdampfungs- und Umwandlungswärme bei thermodynamischen Betrachtungen gewöhnlich vernachlässigt wird, erklärt sich, daß man zu dem irrgen Resultat ge-

1) Hierfür spricht abgesehen von der Theorie der astatischen Molekularmagnete die von E. Hagenbach entdeckte Erscheinung der Transkristallisation, daß nämlich parallel orientierte Eiskristalle weit stärker aneinander haften als verschieden orientierte. Würde man die Kohäsion flüssiger Kristalle im Barometerrohr durch Anhängen einer Quecksilbersäule prüfen können, so müßte sie sich für homogene Kristalle wesentlich größer erweisen als für eine zusammengesetzte Masse, eine kristallinische Flüssigkeit.

2) Vgl. auch K. Fuchs, Exners Rep. 25, 199, 1895

kommen ist, die Dampf- bzw Lösungstension sei von der Richtung abhängig<sup>1)</sup>.

Scheinbar konnte man allerdings ein Perpetuum mobile konstruieren, wenn die Dampftension über einer konkaven Oberfläche in einem Kapillarrohr ebensogroß wäre, wie über der ebenen Oberfläche im Gefäß, allein eben nur, wenn man unberücksichtigt läßt, daß die Verdampfungswärme an der konkaven Oberfläche eine größere ist

Diesen Betrachtungen zufolge ist das Maximum der Kristallisationsarbeit somit durch die Kristallisationswärme gegeben, soweit diese nicht durch Änderung der Molekularabstände und Umwandlungsvorgänge bedingt ist. Nehmen wir an, letztere kamen nicht in Betracht, so gäbe also die Differenz der gemessenen Wärme und der auf Grund des Boyleschen (richtiger v a n d e r W a a l s schen) und des A v o g a d r o schen Gesetzes berechnete Kompressionsarbeit die maximale molekulare Kristallisationsarbeit. Messung der letzteren heiße demzufolge im Prinzip das Molekulargewicht von Kristallmolekülen bestimmen.

Die Auffindung leichtflüssiger Kristalle, deren man heute namentlich infolge der Bemühungen und des Geschickes von D V o r l ä n d e r<sup>2)</sup> auf chemischem Gebiete bereits eine sehr große Zahl (gegen 300) kennt, hat eine gewisse Verwirrung hinsichtlich der Bezeichnung verschiedener Größen hervorgerufen, die deutlich die Unhaltbarkeit der bisherigen Theorie der sog. Aggregatzustände zum Ausdruck bringt. So findet ganz wie beim Schmelzen auch bei Umwandlung kristallinischer Flüssigkeiten in die isotrop-flüssige Modifikation

1) Vgl auch O L e h m a n n, Physik Zeitschr 7, 392, 1906, wo ich zu dem Ergebnis gelange, daß nicht, wie die Lehrbücher angeben, Lösungs- und Dampftension eines Tropfens von dessen Krümmungsradius abhängen, sondern Lösungs- und Verdampfungswärme. Vgl auch G B a k k e r, Ann d Phys 32, 241, 1910.

2) D V o r l ä n d e r, Kristallinisch-flüssige Substanzen, Stuttgart 1908, Enke.

W a r m e b i n d u n g statt<sup>1)</sup>), umgekehrt wird dieselbe Wärme-frei bei der Rückumwandlung, wie beim Erstarren. Sie kann aber nicht als Schmelz- oder Erstarrungswärme bezeichnet werden, weil der Aggregatzustand unverändert flüssig bleibt.

Nach J. H. Poynting und W. Planck<sup>2)</sup> ist die Schmelzwärme des Eises der Theorie gemäß bei etwa — 120° gleich Null, so daß dort das Eis vermutlich kontinuierlich in Wasser übergeht und umgekehrt. Planck<sup>3)</sup> sagt „Für diesen Punkt, dem ein Druck von etwa 15000 Atm entsprechen würde, wäre Wasser und Eis identisch, was man sich durch die Annahme vorstellen kann, daß das Wasser gegen diesen Punkt hin immer zäher, dagegen Eis immer weicher wird.“ Bei dieser Betrachtung ist aber die Wirkung der orientierenden Kraft der Eismoleküle übersehen, es ist nur die attraktive Kraft in Betracht gezogen. Man mußte die Eiskristalle als Mischkristalle mit Wasser auffassen, wofür die Zunahme der Plastizität in der Nähe des Schmelzpunkts spricht (vgl. S. 150), und schließliches Überwiegen der Wassermoleküle. Ob dann die Richtkraft noch ausreicht, gegen die storende Molekularbewegung ein Raumgitter herzustellen, erscheint fraglich.

Man konnte ferner fragen, besitzt der Erdkern, der gemäß der hohen Temperatur des Erdinnern (ca. 4000°), die sicherlich hoher ist, als die kritische Temperatur der in Betracht kommenden Stoffe, als gasförmig bezeichnet werden muß, aber wegen des Druckes der darauf lastenden Gesteinsmassen eine Dichte besitzt, die größer als die gewöhnlicher fester Körper ist, Verschiebungselastizität, wie ein fester Körper, wie man aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Erdbebenwellen hat schließen wollen? Oder kann unter hohem Druck, d. h. bei sehr kleinem spez. Volum die orientierende Kraft der Gasmoleküle in Tätigkeit treten, so daß man von kristallinen Gasen und gasförmigen Kristallen sprechen konnte?

1) Siehe R. Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten u. flüssige Kristalle, Leipzig 1905, W. Engelmann.

2) Poynting, Phil. Mag. (5) 12, 32, 1881.

3) W. Planck, Wied. Ann. 15, 446, 1882.

Vielleicht ist letzteres möglich, aber dann gäbe es einen kontinuierlichen Übergang vom amorphen zu kristallinischem Gas. Bei einem gasförmigen Kristall bestände molekulare Richtkraft, obschon die Kohäsion durch die infolge der hohen Temperatur außerordentlich hohe Expansivkraft kompensiert oder überkompensiert ist, so daß äußerer Druck zur Erhaltung des Gleichgewichts erfordert wird. Ein Gas von gewöhnlichem Druck kann wohl niemals kristallinisch sein<sup>1)</sup>

Nach der gewöhnlichen Theorie der Identität von Gas- und Flüssigkeitsmolekülen hat jede Flüssigkeit eine Dampftension. Wird aber das Gas als polymorphe Modifikation der Flüssigkeit betrachtet, so leuchtet ein, daß es Flüssigkeiten ohne Dampftension geben kann und ebenso auch feste Körper. Zu diesen scheinen die unlöslichen organischen Stoffe zu gehören. Der Dampf einer solchen Substanz kondensiert sich bei Verdichtung je nach der Temperatur zur isotropen oder anisotropen Flüssigkeit. Die Dampftensionskurven dieser beiden Flüssigkeiten sind natürlich ebenso voneinander verschieden und durchkreuzen sich beim Umwandlungspunkt wie etwa die Dampftensionskurven von Wasser und Eis oder zweier enantiotroper Modifikationen. Solche Stoffe haben also zwei Siedepunkte usw.

Auch zur Phasenregel wollen die flüssigen Kristalle nicht passen. So sagt W Ostwald S. 345 „Flüssige Phasen kommen, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, höchstens in so großer Zahl vor, als Bestandteile vorhanden sind, es sind demnach Gleichgewichte erster Ordnung nur mit einer flüssigen Phase bekannt<sup>2)</sup>. Hierbei sind flüssige Kristalle nicht als Flüssigkeiten im obigen Sinne zu rechnen.“

Das Auftreten von drei flüssigen Zuständen desselben Stoffes ist mit der üblichen Theorie der Identität der Moleküle im gasförmigen und flüssigen Zustand unverträglich. Man kann nur annehmen, daß es sich um Isomerie handelt<sup>3)</sup>. Diese

1) Siehe O Lehmann, Flüssige Kristalle, 1909 S. 248

2) Ostwald, Grundriß d. Allg. Chemie, Leipzig 1909, S. 345.

3) Vermutlich physikalische Polymerie. Natürlich ist an sich



Annahme befindet sich indes in Widerspruch mit dem von E o t v o s begründeten Gesetz der molekularen Oberflächenenergie. Ganz wie die molekulare Raumenergie eines Gases bestimmt ist durch die Gleichung

$$p \cdot M \cdot v = R \cdot \tau$$

worin  $p$   $v$   $\tau$  Druck, Volumen und absolute Temperatur von einem Kilogramm mol,  $M$  das Molekulargewicht und  $R$  die Gaskonstante für 1 kg (vereinigte Gesetze von B o y l e, G a y - L u s s a c und M a r i o t t e), ebenso soll nach E o t v o s für die molekulare Oberflächenenergie die Gleichung gelten

$$\gamma \cdot M \cdot s = K \cdot \tau$$

wenn  $\gamma$  die Oberflächenspannung,  $M$  das Molekulargewicht,  $s$  die Oberfläche,  $\tau$  die absolute Temperatur und  $K$  eine von der Natur der Flüssigkeit unabhängige Konstante oder

$$\gamma (Mv)^{1/2} = K \cdot \tau$$

wenn  $Mv$  das Molekularvolumen bedeutet. Auf Grund dieser Gleichung ergibt sich nämlich, den Untersuchungen von R S c h e n c k zufolge, schon bei einer isotropen und einer kristallinisch-flüssigen Phase Gleichheit des Molekulargewichts, also keine Assoziation<sup>1)</sup> (Vgl S 110)

V a n d e r W a a l s <sup>2)</sup> sagt, die Existenz eines Stoffes, welcher absolut nicht flüchtig wäre, sei unvereinbar mit den bisherigen Molekulartheorien. Der Auffassung zufolge, zu welcher die Existenz flüssiger Kristalle nötigt, daß nämlich der Gaszustand auch nur eine polymorphe Modifikation des betr Stoffes ist, wie wir angenommen haben, ist gerade umgekehrt gar nicht einzusehen, weshalb nicht auch Stoffe ohne Dampftension existieren sollten, und tatsächlich scheinen deren

— nicht ausgeschlossen, daß die Verschiedenheit der Moleküle auf Metamerie oder irgendwelchen Verschiedenheiten in Lagerung und Bewegung der Elektronen usw beruhen könnte

1) Über komplexe Flüssigkeitsmoleküle siehe auch R a m s a y, Zeitschr f. phys Chem 15, 106, 1894

2) V a n d e r W a a l s, Zeitschr f. phys Chem 5, 165, 1890.

sehr viele zu existieren, wie Glas, Diamant, Zellulose usw. Ebenso scheint kein Mangel an absolut unloslichen Stoffen, zumal nach van t' Hoff's Theorie Dampftension und Loslichkeit parallel gehen mußten. Beim kritischen Punkt findet eine beträchtliche Änderung der inneren Reibung statt und zwar eine stetige Grund derselben ist unserer Auffassung zufolge die Änderung der Moleküle, nicht (wie nach der Identitätstheorie) die Änderung ihrer Abstände

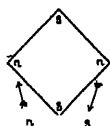


Fig 232

Die Annahme, es gebe kristallinische Gase (S 363), d. h. Stoffe ohne Kohäsion, welchen aber dennoch molekulare Richtkraft zukommt, wenigstens bei genügender Dichtigkeit, legt die Frage nahe, ob nicht durch die molekulare Richtkraft auch die chemische Verbindung zweier Gase nach dem Gesetz der multiplen Proportionen erklärt werden konnte, mit andern Worten, ob Übergänge zwischen physikalischen und chemischen Verbindungen denkbar seien, ob ein Kristall gewissermaßen als ein einziges großes chemisches Molekül betrachtet werden dürfe. Es ist dies eine Frage von gleicher Art wie die, ob Übergänge zwischen kristalloiden und kolloiden Lösungen bestehen, ob auch die Kolloidpartikelchen<sup>1)</sup> unter günstigen Umständen sich zu regelmäßigen Aggregaten — Kristallen — zusammenlagern können wie die Moleküle

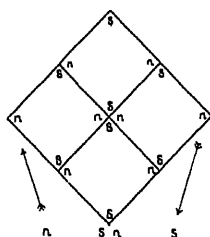


Fig 233

Zwei nicht übereinstimmend gelegene quadratische astatistische Systeme suchen sich zu drehen infolge der Anziehungs- und Abstoßungskräfte, wie in Fig 232 durch Pfeile angedeutet ist. Ersetzt man nun die einfachen Systeme durch Gruppen von

<sup>1)</sup> Den oben S 107 zitierten Untersuchungen zufolge üben dieselben einen osmotischen Druck aus wie Moleküle, und diffundieren wie solche. Vgl W Nernst, Z f Elektrochem, 16, 703, 1910.

je vier (Fig 233), so verdoppeln sich die Abstände, die Kräfte sinken daher auf ein Viertel ihres Wertes, während der Hebelarm sich verdoppelt, so daß das Drehmoment nur noch das halbe und die zu bewegend Masse die vierfache ist. Die Betrachtung läßt sich leicht auf den Raum übertragen, man ersieht daraus ohne weiteres, daß die orientierenden Wirkungen der Moleküle außerordentlich rasch abnehmen müssen, wenn sich mehrere derselben zu Komplexen zusammenlagern, so daß an orientierende Kräfte zwischen Kolloidpartikelchen, selbst wenn diese kleine Kriställchen sind, nicht zu denken ist. Der Mangel des Kristallisationsvermögens wurde also nicht gegen Verwandtschaft kristalloider und kolloider Lösungen sprechen. Ob aber die stochiometrischen Gesetze der Chemie durch die orientierenden Kräfte der Atome zu erklären seien, erscheint bei der Intensität der chemischen Affinität sehr fraglich.

---

## XLI. Conische und cylindrische Strukturen.

Natürlich genügt die Erklärung der mechanischen Eigenschaften nicht allein, unseren Molekularmodellen wird erst dann Bedeutung zukommen, wenn sie auch die übrigen Eigenschaften der Kristalle, insbesondere die optischen zu erklären imstande sind

Daß kleine elektromagnetische Wellen, wie es die Lichtwellen sind, Modifikationen erfahren müssen, wenn sie ein System aus kreisenden Elektronen und Ionen durchdringen, erscheint selbstverständlich und steht in Übereinstimmung damit, daß die optischen Eigenschaften in erster Linie durch die Beschaffenheit der Moleküle, nur in zweiter durch die Art ihrer Zusammenlagerung bedingt sind. Leider ist eine Berechnung der Erscheinungen zurzeit noch nicht möglich. Selbst in einfachen Fällen sind die Erscheinungen außerordentlich kompliziert<sup>1)</sup>

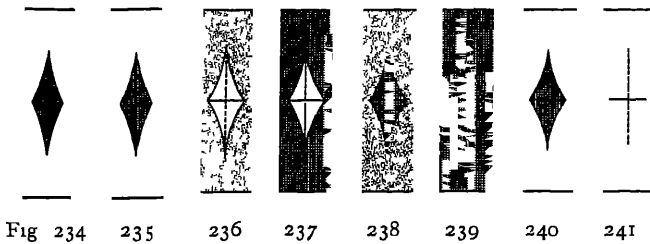
So können sich z. B. die einachsigen Kristalle von Ammoniumoleat oder diejenigen von Paraazoxybenzoesäureäthylester in entgegengesetzter Lage zu Zwillingen vereinigen. Dabei bilden sich an der Grenze der beiden Individuen conische Molekularanordnungen (Strukturstorungen), wie ich zuerst bei Paraazoxyzimtsäure klar erkannt habe<sup>2)</sup> und zwar

---

1) Welche Schwierigkeiten sich solchen Berechnungen entgegenstellen, ist zu ersehen aus meiner (populären) Abhandlung *Das Relativitätsprinzip*, der neue Fundamentalsatz der Physik, Verh. der Karlsr. nat. Ver. **23**, 1910, separat als Festschrift im September gedruckt

2) O. L e h m a n n, Ann. d. Phys. **19**, 409, Fig. 3 u. 5, Fig. 20 etc., **20**, 65, Fig. 2 u. 3, 68, Fig. 9 usw. 1906. Frühere

entweder vollkommen symmetrisch rings um die Achse ausgebildete oder, falls die letztere dem Glase anliegt, nur Halften eines langsdurchschnittenen Kegels oder Doppelkegels<sup>1)</sup> Sehr merkwürdige Phänomene beobachtet man besonders bei letzteren Man sieht nämlich in natürlichem Licht die in Fig 234 und 235 dargestellten sich kreuzenden Linien in grauem rhombischen Feld, von welchen bei bestimmter Stellung des Tubus nur die voll ausgezogene scharf zu sehen ist, da die andere nicht in gleicher Ebene liegt Das Verhalten derjenigen Störungen, bei welchen wie in Fig 234 die kürzere Diagonale die obere ist, welche als Störungen A bezeichnet werden mögen, sind in Fig 236—241 dargestellt Ist die Schwingungsrichtung



des Lichtes der Langsrichtung des Kristalls parallel, die Polarisationssebene also senkrecht dazu, wobei der Kristall infolge des Dichroismus gelb erscheint, so tritt die Störung als weißer Rhombus auf gelbem Grunde auf, Fig 236. Man konnte hieraus schließen, daß in dem weißen Feld die Moleküle um  $90^\circ$  verdreht sind. Hiermit stimmen aber die Erscheinungen bei Auslöschung des Lichtes durch einen zum Polarisator gekreuzten Analysator nicht überein In diesem Fall erscheint nämlich wohl die unveränderte Masse des Kristalls, wie zu erwarten, dunkel, der gestorte Fleck dagegen bleibt nach wie vor weiß (Fig 237), dreht man dagegen den Analysator um  $90^\circ$ ,

Beobachtungen Ann d Phys 19, 24, Fig 10—14, 1906 u 12, 329, Fig 22—27, 1903. Siehe auch oben S 266, Fig 173 u ff

1) O L e h m a n n, Wied Ann 56, 786, Fig 20, wo die Störung noch als halber Sphärökrystall gedeutet ist

Lehmann, Flüssige Kristalle

wobei die Masse des Kristalls (bei genügender Dicke) gelb erscheint, so wird der Fleck schwarz, wie wenn im Gebiet des Fleckes Drehung der Polarisationssebene um  $90^\circ$  stattfände (Fig. 238). Daß indes auch diese Annahme nicht das richtige trifft, erhellt daraus, daß, wenn man nun den untern Nicol entfernt, der schwarze Fleck auf gelbem Grunde unverändert bleibt. Die Schwarzung ist augenscheinlich nur eine Folge starker Lichtbrechung. Hiermit stimmt überein, daß, wenn man nun den Polarisator wieder einsetzt, aber gegen den Analysator um  $90^\circ$  dreht, nun der ganze Kristall mit Ausnahme der Konturen des Fleckes dunkel erscheint (Fig. 239). Entfernt man sodann den Analysator, so bleibt der schwarze Fleck bestehen, die übrige Kristallmasse aber erscheint weiß (farblos),

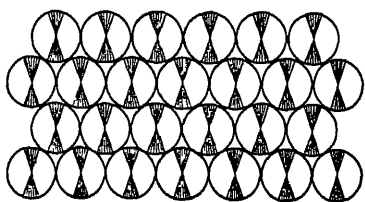


Fig. 242

wie wenn das Präparat bei festgehaltenem Polarisator um  $90^\circ$  gedreht worden wäre (Fig. 240).

Ebenso erscheint der Kristall, wenn man den Analysator wieder einsetzt, indes dem Polarisator parallel. Entfernt man nun-

mehr letzteren, so bleiben von dem ganzen Fleck nur noch die Diagonalen übrig (Fig. 241), und nichts verrät mehr, daß in der Nahe derselben eine Strukturstörung vorhanden ist.

Das Verhalten der Störungen B (Fig. 234), bei welchen die lange Diagonale die obere ist, im polarisierten Licht ist genau das umgekehrte wie das der Störungen A, insofern die Erscheinungen, welche sich bei diesen bei Anwendung des untern Nicols (allein) zeigen, hier bei Benutzung des oberen Nicols auftreten und umgekehrt.

Schmilzt man eine kleine Menge Paraazoxybenzoesäureäthylester auf einem Objektträger und läßt abkühlen, bis sich an der freien Oberfläche flüssige Kristalle bilden, so werden diese durch die Oberflächenspannung zu einer pseudoisotropen Schicht mit conischen Störungen (Fig. 242), ausgebreitet. Im

polarisierten Licht zeigen letztere wegen des Dichroismus weiße und gelbe Quadranten und ähnlich zwischen gekreuzten Nicols, was darauf schließen läßt, daß die Moleküle symmetrisch um den Mittelpunkt gruppiert sind. Ähnliche Molekulargruppierungen erhält man beim Erhitzen einer Stelle eines (bedeckten) Präparats, an welcher die optische Achse senkrecht zur Glasfläche steht. Da und dort löst sich nämlich bei stärkerem Erhitzen der Zusammenhang mit dem Glas, die Masse wird somit der richtenden Kraft der vom Glase adsorbierten Schicht fester Kristalle entzogen, so daß nunmehr ebenfalls eine durch die Oberflächenspannung bedingte Art der Gruppierung eintritt. Während aber bei Fig 242 lediglich die Spitzen der Kegel durch gerade Linien, welche unregelmäßige Polygone bilden<sup>1)</sup>, verbunden erscheinen, fließen die so entstehenden konischen Molekularaggregate zu schachbrettartigen Aggregaten zusammen, wie solche in den Fig 243, 244, 245, verschiedenen Stellungen von Polarisator und Analysator entsprechend, dargestellt sind (Gelb ist in den Figuren durch Grau ersetzt)

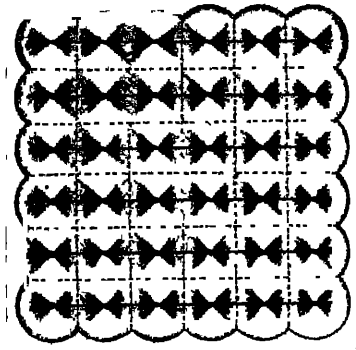


Fig 243

Aufklärung bezüglich der Molekulargruppierung, welche diese eigentümlichen optischen Erscheinungen veranlaßt, gaben zuerst sehr interessante Gruppierungen ähnlicher Art, welche entstehen, wie schon oben S. 199 bemerkt, beim Erhitzen einer

1) In der Figur nicht gezeichnet. Daß die runden Gebilde nur Störungen einer ausgedehnten pseudoisotropen Haut sind, ersieht man z. B. aus meiner Zeichnung *Ann. d. Phys.* **12**, 333, 1903, Fig. 36, wo der vorstehende Rand der Haut als „hyaliner Saum“ bezeichnet wird. Vgl. a. G. Friedel u. F. Grandjean a. a. O.

durch Pressung pseudoisotrop gewordenen Schicht von Paraoxyzimtsäureäthylester da, wo infolge von Schmelzung die Berührung mit dem Glase aufgehoben ist. Im natürlichen Licht erscheint dieselbe weiß, wie ein in der Richtung der Achse gesehenen Kristall, beim Erhitzen entstehen aber kreisrunde gelbe Flecke, augenscheinlich, weil dort eine konische Molekulargruppierung eintritt und die Kristalle quer oder schief zur Achse gelb erscheinen. Die Basis des Kegels kann oben oder unten sein. Daher sieht man in Fig. 246 diejenigen Flecke, bei welchen die Kegelbasis oben ist, scharf begrenzt, die andern, bei welchen

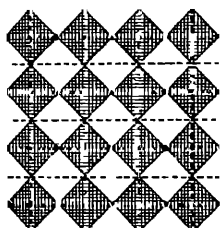


Fig. 244

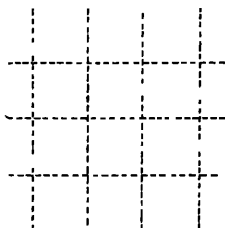


Fig. 245

sie unten ist, weniger scharf und mit gefranstem Rand. Eigentümliche radiale Streifen werden sichtbar an allen Stellen, wo zwei solcher Kegel in Berührung kommen<sup>1)</sup>

Die konische Molekularanordnung entspricht der cylindrischen Anordnung, welche als graue Schliere in Kristalltropfen erscheint, sowie dem dunklen Strich langs der Symmetrieachse und dem dazu senkrechten dunklen Kreis bei kugeligen Myelinformen, welch letzterer die Kegelbasis darstellt<sup>2)</sup>. Die kurze Diagonale in den Fig. 234—241 ist nichts anderes als die Projektion einer solchen (entweder ganzen oder häufiger halben) Kegelbasis. Sie scheint über der langen

1) Kolonerte Figuren findet man in O. L., Die scheinbar lebenden Kristalle, Eßlingen 1907, S. 28, Fig. 29 u. 30 u. Fricks phys. Technik, 7. Aufl., Bd. II (2), Taf. XVI, Fig. 6.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 19, 24, Fig. 10—14, 404, Fig. 3 u. 5, 1906, scheinb. leb. Krist. S. 57, Fig. 103—108. G. Friedel u. F. Grandjean a. a. O.



Diagonale zu liegen, wenn die Schnittebene auf dem Objekttrager aufliegt, darunter, wenn letztere an das Deckglas angrenzt. In beiden Fällen handelt es sich also um die Hälfte eines Doppelkegels, welche durch einen ebenen Schnitt durch die Achse erzeugt wird

Besonders stark tritt die Achse des Kegels oder Cylinders

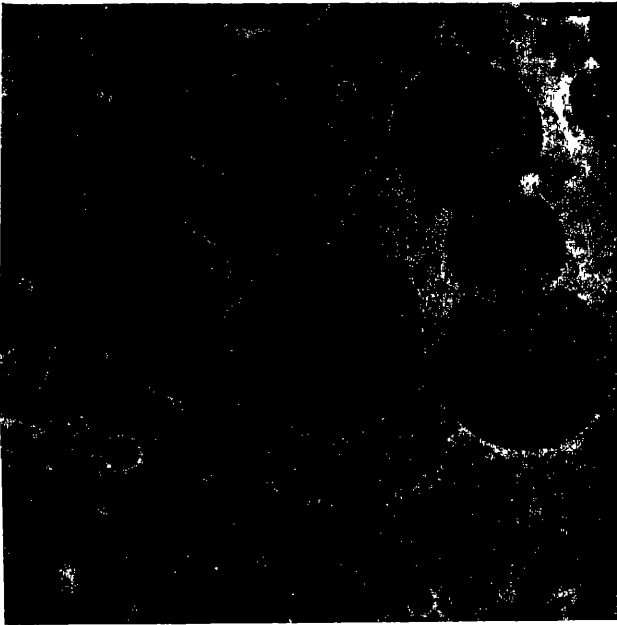


Fig 246

(als schwarzer Strich) natürlich dann hervor, wenn sie, wie bei den Myelinformen (S 266), in Wirklichkeit eine dünne mit andersbeschaffener isotroper Flüssigkeit gefüllte Röhre ist. Solche Röhren können ganz wie die „oligen Streifen“ (S 198) bei der Bildung der flüssigen Kristalle aus der isotropen Schmelze auch dadurch entstehen, daß die darin enthaltenen Verunreinigungen wegen des „Selbstreinigungsvermögens“ der flüssigen Kristalle gewissermaßen als Mutterlauge abgeschieden

werden Die Rohren zeigen senkrecht stehend, sofern sie von dem grauen Hofe (verursacht durch in konzentrischen Kreisen angeordnete Moleküle) umgeben sind, eigentümliche feine Zacken, die wohl bedingt sind, durch die Neigung zur Knickung (S. 184) infolge der starken Krümmung der Molekülreihen, oder auch durch Anwesenheit fester Partikelchen, welche in die isotrope Flüssigkeit infolge des Selbstreinigungsvermögens der flüssigen Kristalle (S. 337) hineingedrängt werden Setzen sich die Rohren, trotz des Bestrebens der Moleküle, sich senkrecht zur Oberfläche zu stellen, über die Achse der konischen (konzentrischen) Molekularanordnung hinaus fort, was z B bei dicken Schichten von chemisch (d h nicht völlig) reinem Paraazoxyphenetol zu beobachten ist, so erscheinen sie als feine Fäden, die ganz wie die „bligen Streifen“ sich bedeutend verlängern oder verkürzen können, je nach den Stromungen in der flüssig-kristallinen Masse. In der Nahe des Randes oder des Randes von Luftblasen, wo sich wirbelnde Kontaktbewegung infolge der Temperaturdifferenzen ausbildet, entstehen häufig ringförmig in sich zurücklaufende Rohren in vertikaler Stellung Bei Zusatz eines Lösungsmittels, welches auch die in den Rohren vorhandenen Unreinigkeiten auflöst, verschwinden naturgemäß die Rohren, soweit sie nicht im Innern der Masse sich befinden, dem Lösungsmittel also unerschbar sind<sup>1)</sup>

Das Verhalten kugelförmiger oder verzerrter Kristalltropfen im polarisierten Licht ist bereits oben S. 213 beschrieben worden Die Erscheinungen entsprechen ganz den eben behandelten Bei Deformation eines Kristalltropfens in erster

1) G Friedel u F Grandjean a a O halten diese „Fäden“ nicht für Röhren, sondern für die Ränder unsichtbarer Scheidewände in der flüssigen Masse, welche zwei im wesentlichen identische (nur durch ihre optischen Eigenschaften verschiedene) Flüssigkeiten trennen sollen Die grauen Schlieren oder „Höfe“ der Kernpunkte oder Fäden („Bänder“) sollen durch Totalreflexion des einen zirkularen Lichtes an diesen Scheidewänden entstehen Mir war es nicht möglich, solche Scheidewände zu sehen (Vgl S 221 Anm 2)

Hauptlage verlängert sich der Kernpunkt zu einem Strich (Faden, eventuell Rohre), umgeben von einem Halbschatten (Band), d. h. einer Anordnung der Moleküle in konzentrischen Kreisen oder falls der Strich der begrenzenden Glasfläche anliegt, in Halbkreisen. An diesem Zylinder oder Halbzylinder wird der eine der beiden zirkularpolarisierten von unten kommenden Strahlen sehr stark, der andere, des fast gleichen Brechungsquotienten halber nur wenig abgelenkt, der Zylinder erscheint deshalb im natürlichen Licht als graue Schliere, im polarisierten, falls die Schwingungsebene solche Richtung hat, daß die Farbe gelb erscheint, fast schwarz, im andern Fall fast weiß.

Durch ähnliche Beseitigung (aber nicht durch Brechung, sondern durch Reflexion) der einen Hälfte des zirkularpolarisierten Lichtes erklärt sich auch, wie bereits S. 246 beschrieben, die Entstehung der Reinitzerschen Schillerfarben. Wie bereits auf S. 209 Anmerk. 1 mitgeteilt wurde, lassen sich in rotierenden Kapillarrohren relativ lange, klare Säulen kristallinischer Flüssigkeit erhalten, welche in ihrer ganzen Länge in der Achse eine graue Schliere zeigen, da dort die Moleküle in konzentrischen Kreisen angeordnet sind.

Bisher fehlen noch Versuche, diese Erscheinungen in strenger Weise aus der Molekularordnung der Kristalltropfen abzuleiten oder letztere aus diesem optischen Verhalten zu erschließen, man darf wohl hoffen, die Lösung dieser Aufgabe werde zugleich weitere Auskunft über die Beschaffenheit und die Eigenschaften der Moleküle bringen.

## Schluß.

Vielleicht wird man in Vorstehendem ausführlichere Angaben über die physikalischen Konstanten und über die chemische Konstitution der flüssigen Kristalle vermissen. Ich glaubte hiervon Abstand nehmen zu sollen, da erstere in einer Schrift von Hrn R S c h e n c k<sup>1)</sup>, letztere in einer Schrift von Hrn D V o r l ä n d e r<sup>2)</sup> eingehend behandelt sind und die Kenntnis dieser Daten, so wichtig sie zweifellos für eine präzise Beschreibung der Stoffe, Verifizierung der Theorien und Auffindung neuer Substanzen mit flüssig-kristallinen Modifikationen sein wird, für die Entstehung des Begriffs der flüssigen Kristalle und die Erforschung ihrer Eigenschaften ohne jeden Einfluß war. Dies kann schon daraus ersehen werden, daß das Manuskript meines 1904 erschienenen Buches über „flüssige Kristalle“<sup>3)</sup> bereits im Jahre 1903 der Kgl Akademie der Wissenschaften in Berlin vorlag, d. h. zu einer Zeit, als über jene Daten noch nichts publiziert war<sup>4)</sup>.

Die gegebene Zusammenstellung der wichtigsten Eigentümlichkeiten flüssiger Kristalle und ihres Zusammenhangs mit den Eigenschaften anderer Stoffe, sowie der Erklärungs-

1) R S c h e n c k, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Leipzig, W Engelmann 1905.

2) D. V o r l ä n d e r, Kristallinisch-flüssige Substanzen, Halle a. S. 1908

3) O L e h m a n n, Flüssige Kristalle, Leipzig, W Engelmann 1894.

4) Die irrtümliche Darstellung in W N e r n s t s Lehrbuch der theoretischen Chemie, 6 Aufl 1909, S 635, wo nur die Schriften von S c h e n c k und V o r l ä n d e r zitiert sind, nicht aber mein Buch, ist hiernach zu korrigieren.

versuche, dürfte erkennen lassen, daß die Auffindung der flüssigen Kristalle keineswegs, wie man nach manchen Berichten glauben konnte, lediglich eine kleine Erweiterung des Kristallbegriffs bedeutet oder einen Zuwachs des Schatzes physikalischer Kuriositäten, daß vielmehr hierdurch eine bedeutende Lucke in unserer Kenntnis der Molekularerscheinungen aufgedeckt ist, deren Ausfüllung, die natürlich nur nach und nach geschehen kann, zu einer grundlichen Umgestaltung der gesamten Molekularphysik führen muß. Manche fundamentalen Axiome haben sich als Hypothesen erwiesen, die nicht zutreffend sein können und durch andere ersetzt werden müssen; so das Axiom der Identität eines Stoffs in allen drei Aggregatzuständen und polymorphen Modifikationen, sowie im amorphen Zustande, die molekulare Homogenität eines Kristalls, die Unmöglichkeit von Mischungen und Lösungen verschiedener Modifikationen desselben Stoffs und viele andere. Versuche, die bisherigen Theorien durch anderweitige Deutung der Beobachtungen zu verteidigen, die insbesondere von Quincke, Tammann und Nernst unternommen worden sind, hatten keinerlei Erfolg. Es ist unmöglich, die flüssigen Kristalle als breiartige Massen oder Emulsionen, d. h. als Gemenge zweier verschiedener Stoffe aufzufassen, sie können nicht einmal als Kolloide oder Gallerten gedeutet werden, denn solche wachsen nicht in Polyederform und zeigen weder Dichroismus noch Doppelbrechung, weil kein Grund vorhanden ist, weshalb eine Richtung vor der andern ausgezeichnet sein sollte.

Neuerdings haben Vorländer und Hauswaldt<sup>1)</sup>, sowie Dorn und Lohmann<sup>2)</sup> darauf hingewiesen, daß auch ausgedehnte pseudoisotrope flüssig-kristallinische Massen (die allerdings, insofern sie unendlich viele Symmetrieebenen besitzen, nicht als „Kristalle“ bezeichnet

1) D. Vorländer u. H. Hauswaldt, Nova acta, Abh. d. K. Leop. Carol. D. Acad. d. Naturf. 90, 107, 1909.

2) Dorn u. Lohmann, Ann. d. Phys. 29, 562, 1909.

werden können), durchsichtig sind und Photographie der isochromatischen Figuren im konvergenten Lichte gestatten, sowie völlig präzise Messung der Brechungsindizes nach üblichen Methoden E Bose <sup>1)</sup> beobachtete, daß trüb kristallinisch-flüssiges Anisaldazin aus dem S 346 besprochenen Grunde sich plötzlich klart, wenn ein Magnetfeld erregt wird und alsbald wieder das frühere trübe Aussehen annimmt, wenn das Magnetfeld verschwindet Da die Berührung mit Glas nicht ausgeschlossen war, handelte es sich wohl ebenfalls um pseudoisotrope Massen

Wenn T a m m a n n und N e r n s t ihre Behauptung, flüssige Kristalle seien trübe Körper, immer wieder von neuem wiederholen<sup>2)</sup> und Aufklärung der Trübung verlangen, obschon doch, wie ich schon oft hervorgehoben und durch vielfache Photographien belegt habe, ein fluchtiger Blick in das Kristallisationsmikroskop genügt, sich davon zu überzeugen, daß „einzelne“ homogene flüssige Kristalle (abgesehen vom Tyndallphänomen) ebenso durchsichtig sind wie Glas<sup>3)</sup>, daß sich deren Doppelbrechung bestimmen läßt<sup>4)</sup> wie diejenige fester Kristalle, so erscheint dies dem mit den Erscheinungen Vertrauten völlig unverständlich<sup>5)</sup>, um so mehr, als die Besprechung der

1) E Bose, Physik. Zeitschr. 10, 241, 1909

2) Vgl W N e r n s t, a a O, S 637

3) Vgl O L e h m a n n, Ann. d. Phys. 8, 20, 1902 und 20, 79, 1906, Physik. Zeitschr. 8, 45, 1906 usw. Über das Tyndallphänomen bei flüssigen Kristallen S 242, Anmerk. 2, ferner P P v o n W e i m a r n, Kolloidchemische Beihefte, I, 367, Anmerk. 2, 1910 u A E i n s t e i n, Ann. d. Phys. 33, 1275, 1310

4) O L e h m a n n, Zeitschr. f. Elektrochemie 1905, S 955, Ann. d. Phys. 18, 796, 1905 usw., ferner oben S 225

5) V o r l ä n d e r, a. a. O. S 112 bemerkt dazu „Diese Kritik zeigt, daß N e r n s t nicht nur bezüglich der flüssigen Kristalle, sondern auch über elementare Erscheinungen fester Kristalle in Unkenntnis ist Ich hoffe sehr, daß N e r n s t in der nächsten Auflage seines Lehrbuches das Kapitel über die flüssigen Kristalle unter Mitwirkung eines Chemikers oder eines Mineralogen abfaßt, von einem „Lehrbuch“ darf man erwarten, daß darin das vorhandene experimentelle Material schlicht und sachlich dargelegt wird Halle a. S. 16, 7. 09 Vorländer.

flüssigen Kristalle in einer früheren Auflage des Nernstschen<sup>1)</sup> Buches den Leser vermuten ließ, dieselben seien eine gleichsam selbstverständliche Konsequenz der bisherigen physikalisch-chemischen Theorien. Es wurde nämlich (ohne Hinweis auf meine Arbeiten) gesagt „Zur Erklärung der Kristallstruktur müssen wir offenbar annehmen, daß zwischen den Molekülen Kräfte wirken, die ihre gesetzmäßige Anordnung bedingen. Je größer diese Kräfte sind, um so fester wird das Gefüge der Moleküle, um so schwerer deformierbar der Kristall sein. Werden umgekehrt diese Kräfte sehr schwach, so ist es denkbar, daß bereits unter dem Einfluß der Erdschwere, wie auch der Kapillarspannung des Kristalles eine Deformation stattfindet, während eine Orientierung der Moleküle bestehen bleibt, d. h. wir erhalten einen flüssigen Kristall.“ Hierzu erlaubte ich mir zu bemerken<sup>2)</sup> „Was den obigen Satz anbelangt, so stellt derselbe die Existenz der flüssigen Kristalle als eine Konsequenz der bisherigen physikalisch-chemischen Anschauungen dar, und da kein Autor genannt wird, der diese Konsequenz gezogen hat, so vermutet der Leser naturgemäß, daß etwa der Verfasser oder ein anderer Vertreter der physikalischen Chemie von selbst auf diese Idee gekommen sei, um so mehr, als er fortfährt „In der Tat beobachtete Reinitzer<sup>3)</sup> vor einigen Jahren beim Cholesterylbenzoat eine eigentümliche flüssige, aber trübe Modifikation, die bei gekreuzten Nicols hell erscheint, also doppelbrechend ist. Das optische Verhalten dieses Körpers, wie auch das einiger von

Man könnte vielleicht vermuten, ein Streitfall, in welchem Aussage gegen Aussage steht, müsse sich leicht erledigen lassen durch Prüfung seitens einer Kommission. Aus Anlaß der Behauptungen Tammanns ist auch eine solche von der Deutschen Bunsengesellschaft 1905 unter Vorsitz von Herrn J. H. van't Hoff eingesetzt worden, doch hat sie bis heute noch keinen Bericht erstattet.

1) In der 4. Aufl. seiner Theoret. Chemie 1903, S. 59.

2) In meinem Buche „Flüssige Kristalle“, 1904, S. 131.

3) Reinitzer, Monatshefte f. Chem. 9, 435, 1888. Vgl. dazu O. Lehmann, Ann. d. Phys. 25, 852, 27, 1099, 1908 u. Ber. d. D. chem. Ges. 41, 3774, 1908.

Gattermann<sup>1)</sup> aufgefundenen Substanzen, bei denen ganz ähnliche Erscheinungen auftreten, wurde dann in eingehender Weise von O L e h m a n n untersucht " Der früheren Untersuchungen bei Jodsilber, sowie derjenigen durch welche zum erstenmal das Zusammenfließen flüssiger Kristalle beobachtet wurde, nämlich beim Ammoniumoleat, gedenkt N e r n s t nicht, obschon doch gerade durch diese letzteren Untersuchungen der (durch die Untersuchung des Jodsilbers entstandene) Begriff der flüssigen Kristalle zum erstenmal als den Tatsachen entsprechend erwiesen worden ist<sup>2)</sup>

An der zitierten späteren Stelle nennt er jene Untersuchungen ohne Hinweis darauf, wo sie zu finden sind, „wertlos“. Mit um so größerem Nachdruck sehe ich mich deshalb genötigt zu betonen, daß es meine eigenartigen, nicht durch die physikalische Chemie veranlaßten, mikroskopischen Untersuchungen waren, welche zur Entdeckung der flüssigen Kristalle geführt haben Daß dagegen die sonst wertvollen Methoden der physikalischen Chemie, in welchen Hr N e r n s t Meister ist, durchaus nicht zu dieser Entdeckung führen konnten, ersieht man daraus, daß selbst heute, wo nicht nur eine ausgedehnte Literatur über flüssige Kristalle existiert, ja sogar Vorlesungen an Universitäten über dieses Thema gehalten werden, jene Methoden nicht einmal imstande sind, Hrn. N e r n s t über die wirkliche Existenz der flüssigen Kristalle aufzuklären.

In früheren Jahren, vor dem Auftreten der sog „physikalischen Chemie“ (und auch noch viel später) pflegte ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen nur äußerst kurz (ohne Beschreibung von Einzelheiten und Versuchsmethoden) zum Teil in wenig verbreiteten Zeitschriften darzustellen. Mir genugte die Freude, Neues gefunden und zum Fortschritt der Wissenschaft beigetragen zu haben Den Raum wissenschaft-

1) L Gattermann, Ber d D chem Ges 23, 1738, 1890

2) Siehe O L e h m a n n, Ann d Phys 25, 852, 27, 1099, 1908 u Ber d D chem Ges 41, 3774, 1908, ferner Mitth d Frankf phys Ver. 1906/07 (gedr 1908) u Journ. de Physique, Paris 8, 713, 1909.



licher Schriften und ihrer Leser wollte ich nicht mehr in Anspruch nehmen, als zum Verständnis unbedingt nötig. Mit einigen Erstaunen wurde ich aber dann gewahr, daß meine Ergebnisse vielfach in physikalisch-chemischen Schriften unter anderem Namen dargestellt wurden, jedenfalls aber ohne Nennung meines Namens, während sich zahlreiche Zitate anderer, die sich später damit befaßt hatten, vorfinden. Vielleicht, dachte ich, ist die kurze Form meiner Publikationen die Ursache. Die Behandlung der Entdeckung der Umwandlungstemperatur enantiotroper Modifikationen ließ sich aber mit dieser Auffassung nicht in Einklang bringen. W. NERNST z. B. verweist (in der vierten Auflage seines Buches S. 620) lediglich auf eine Arbeit von W. S C H W A R Z (vermutlich eines seiner Schüler), in welcher wohl neue präzisere Messungen der Umwandlungstemperaturen enthalten sind, von der Entstehung des Begriffs der Umwandlungstemperatur aber ein ganz falsches Bild gegeben wird. Mir wird nur das Verdienst gelassen, einige Beispiele zu v a n 't H o f f s Theorie gegeben zu haben, obschon sich v a n 't H o f f schon 1882 bei mir bezüglich meiner Versuche erkundigte und seine „Theorie“ erst 10 Jahre nach diesen Versuchen veröffentlicht wurde. Die diesbezügliche Reklamation in meinem Buche „Flüssige Kristalle“ S. 190 hatte Erfolg, aber nicht den gewünschten, denn in der 5. Auflage ist mein Name völlig unterdrückt! Man kann hierin einen Beweis sehen, daß die Unterdrückung nicht auf U n k e n n t n i s meiner Arbeiten beruht, sondern auf andern Gründen, welche kennen zu lernen von Interesse wäre, um so mehr, als andere Lehrbücher der physikalischen Chemie in ähnlicher Weise verfahren, und insofern die Umwandlungstemperatur nicht der einzige Fall einer solchen Korrektur der Geschichte ist. Ich habe mich darum bemüht, wenigstens die Geschichte der flüssigen Kristalle, die sehr kurz und völlig klar ist, besonders eingehend darzulegen, um dem Geschichtsforscher Material zu bieten zur Aufklärung der eigentümlichen Tatsache, daß selbst in einem so durchsichtigen Fall, wie dem vorliegenden, entstellende Berichte möglich sind, unter Ver-

nachlassigung der vorhandenen Literatur und Außerachtlassung der Mehrzahl der gemachten Einwände Das Ergebnis dürfte vielleicht Anlaß geben, auch in anderen Fällen eine Nachprüfung eintreten zu lassen und nicht, wie häufig geschieht, die Äußerungen einer Autorität in blindem Vertrauen als unbedingt richtig hinzunehmen<sup>1)</sup>

Es handelt sich hier um Überschätzung der theoretischen, richtiger deduktiven Richtung der Physik, welche alle Erscheinungen in exakter Weise mathematisch aus wenigen Grunderscheinungen ableiten will Was zurzeit nicht abgeleitet werden kann, meint man, gehört eben nicht zur Physik, und darf mit Recht verschwiegen werden Ich bestreite dieses Recht! Wenn auch die Vorausberechnung der Erscheinungen, die Hauptaufgabe der Physik, naturgemäß mathematische Analyse der Erscheinungen voraussetzt, so wird dies Ziel doch nie erreicht werden können, wenn sich die Rechnungen auf unklare Begriffe und unrichtige Voraussetzungen aufbauen. Aus diesem Grunde hat auch eine andere Richtung der Physik, die induktive, Berechtigung, welche gerade umgekehrt diejenigen Erscheinungen, welche sich der mathematischen Deduktion nicht fügen wollen, besonders eingehend studiert (anstatt sie außer acht zu lassen), um zu prüfen, in welcher Weise die bestehenden Begriffe und Vorstellungen abgeändert werden müssen, um die Schwierigkeiten, welche der Berechnung entgegenstehen, zu beseitigen Gerade auf solchem Wege wurde fast ausschließlich prinzipiell Neues gefunden Nur das Verschweigen der Quellen, aus welchen die Theorie geschöpft hat, erweckt demjenigen, welcher die Literatur nicht kennt, den Eindruck, die Theorie selbst sei eminent produktiv und das induktive Verfahren komme daneben kaum in Betracht

Beiden Forschungsrichtungen gemeinsam ist präzises logisches Denken, gleichgültig ob dabei von mathematischen Abkürzungszeichen Gebrauch gemacht wird oder nicht

1) Vgl auch O Lehmann, Das Kristallisationsmikroskop und die damit gemachten Entdeckungen, Braunschweig, Fr Vieweg & Sohn 1910, Kap 15.

Ganz so wie die synthetische Geometrie lediglich durch logische Betrachtungen und Schlußfolgerungen ohne die Schablone der Formelsprache zu gleich exakten Ergebnissen gelangt, wie die analytische Geometrie, ist auch eine Analyse physikalischer Erscheinungen vorwiegend durch exakte Schlußfolgerungen ohne Beiwerk von Formeln möglich, aber allerdings nicht ohne diese Denkarbeit

Letzteres ist ein Umstand, der häufig von denjenigen übersehen wird, die sich meiner mikroskopischen Methode zu Forschungszwecken bedienen wollen. Es ist keine Methode für Anfänger, die nach einer bequemen Gebrauchsanweisung zur Erzielung rascher Erfolge verwertet werden kann. Sie setzt vor allem Übung in logischer Schlußfolgerung voraus, wie sie nur derjenige besitzt, der sich eingehend mit Mathematik und mathematischer Physik beschäftigt hat. Oberflächlichkeit vermag hier keine Resultate zu erzielen, sie möge aber nicht der Methode, sondern sich selbst die Schuld zuschreiben.

Von der Auffindung des Neuen, der experimentellen Pionierarbeit, ist zu unterscheiden die nachfolgende wissenschaftliche Ausarbeitung, die Sicherung und geordnete Ausgestaltung des neu eroberten Besitzes. Hierin haben praktische und theoretische Physik noch sehr viel zu leisten durch genaue Feststellung aller Konstanten und ganz besonders durch vollige Aufklärung des optischen und magnetischen Verhaltens der flüssigen Kristalle. Die bekannten Hilfsmittel der mathematischen Analyse und der physikalischen Präzisionstechnik werden den, der über genügende Zeit, Geduld, Geschick und Mittel verfügt, befähigen, durch Prüfung der Theorie an der Erfahrung zum Ausbau der Lehre von den flüssigen Kristallen und damit aller der Wissensgebiete, für welche sie von Wichtigkeit ist, wie Physik, Chemie, Technik und Biologie, sehr Wesentliches beizutragen.

## Register.

- Abplattung 265  
 Absorption der Kathodenstrahlen 23, 351  
 Additionsfarben 233, 239  
 Adsorptionskraft 96, 100, 130, 199, 360  
 Adventivbildungen 288  
 Aggregate, schachbrettartige 370  
 Aggregatpolarisation 38, 119  
 Aggregatzustand, flüssiger 279  
 Aggregatzustände 89  
 Ammoniumnitrat 79, 203, 248  
 Ammoniumoleat 171, 175, 177, 196, 259  
 Amorph 120, 152  
 Amorphie 41, 119, 201  
 Änderung der Löslichkeit 113  
 Anisalamidoazotoluol 200  
 Anisalparamidozimsäureäthylester 247  
 Anisotropie 7, 10, 193.  
 — optische 29  
 Apposition 284  
 Äquivalent, mechanisches, der Geistestätigkeit 302  
 Assimilation 285  
 Atomseelen 300  
 Aufzehren 90  
 Aufzehrungserscheinungen 83, 92, 283  
 Ausbreitung 261  
 Auslöschungsrichtung 9, 29, 150  
 Ausschmieden 151  
 — von Kristallen 173  
 Avogadrosches Gesetz 95  
 Azoxybenzoesäureäthylester 225  
 Azoxyphenetol 225  
 Bänder 373  
 Bärenierchen 292  
 Bart von Eisenfeilspänen 187  
 Bazillen 276  
 Befruchtung 290  
 Begreifen 11, 17  
 Bergkristall 6  
 Bewegung, amoboide 315  
 — schlängelnde 268  
 Bewußtsein 309  
 Biegung 35  
 Binnendruck 96  
 Bioblasten 282  
 Blättchen, Zenkersche 246  
 Brechungsquotienten 225  
 Cetylalkohol 260  
 Chinondihydroparadicarbonsäure-ester 3, 33, 48  
 Chlorsilber 161  
 Chlorsilberniederschläge 138  
 Cholesterin 260  
 Cholesterylbenzoat 171, 197  
 Cholesterylcaprinat 200, 243  
 Cholesterylchlorid 233, 239  
 Cholesteryleisenamylat 235  
 Cholesteryloleat 244  
 Dampfmoleküle 112  
 Dampftension 129, 206, 362, 364  
 Dampftension eines Mischkristalls 130  
 Dampftensionskurve 108  
 Darmsaite 317  
 Deformation, plastische 191  
 — der Moleküle 357  
 Dichlorhydrochinondikarbonsäure-äther 93  
 Dichroismus 31, 151, 200, 213  
 — künstlicher 237  
 Diffusionsstromlinien 68  
 Dilatationsellipsen 145  
 Dissimilation 285  
 Dogma 311

Doppelbrechung 185, 227  
 Doppelkegel 372  
 Doppeltröpfchen 265  
 Drehung der Polarisationssebene  
   216, 228, 241  
 Druck, osmotischer 98  
 Eigenheiten, optische 241.  
 Eigenschaften 34  
 Ei, menschliches 278  
 Einfluß des Druckes 163  
 Einrichtung, mikrophotogra-  
   phische 62.  
 Eintreiben eines Stahlstempels  
   191  
 Eis 6  
 Eisenchlorür, wasserhaltiges 202  
 Eiskristalle 49  
 Eislösung 92  
 Elastizität 143  
 Elastizitätsgrenze 167, 358  
 Elektronen, kreisende 351  
 Embryonalzustand 55  
 Empfindung 298  
 Emulsioide 140  
 Enantiotropie 86  
 Entelechie 51, 295, 305  
 Entglasung 114  
 Entwicklung der Seele 308  
 Ergänzung 7  
 Ermüdung 319  
 Erniedrigung des Schmelzpunktes  
   208  
 Erscheinungen, ohgodynamische  
   285  
 Erschlaffung 25  
 Erschütterung 118  
 Erzwungene und spontane Pseu-  
   doisotropie 196  
 Expansivkraft 111  
 Fäden 325, 373  
 Farbenringe 228  
 Farbensaum 245  
 Federkraft, chemische 334  
 Festigkeit 119  
 Fibrillen 318  
 Flecken, gelbe 199  
 Fließrichtung 26  
 Flimmerbewegung 320  
 Flimmerorgane 315  
 Flüssigkeiten, doppelbrechende 168  
   — feste 115  
   — kristallinische 168, 222  
   Lehmann, Flüssige Kristalle

Flüssigkeitsmoleküle 109  
 Freischwebende Tröpfchen 209  
 Froschei 304  
 Gallerten 117, 142, 278.  
 Gas, ideales 103  
 Gase, kristallinische 363  
 Gasmoleküle 109  
 Gebilde, samenfadenartige 268  
 Gefrierpunkterniedrigungen 207  
 Gefüge, abnormes 117  
 Gehirn 301  
 Geister 302  
 Generationswechsel 286  
 Geschwülste 286.  
 Gesetz der übereinstimmenden Zu-  
   stände 101  
 Gestaltungskraft 170, 179  
 Gesteinsdünnschliffe 53.  
 Giftstoffe 285  
 Gips 149.  
 Gleichgewicht, chemisches 87  
 Gleichgewichtskonstante 108.  
 Gleitfläche 28, 43  
 Gletschereis 49.  
 Glimmer u. Jodkalium 202  
 Globuliten 55, 67, 90, 133, 136.  
 Globulinentheorie 186  
 Grenzlinien 218  
 Grenztemperatur 73  
 Größe, begrenzte 283  
 — der Individuen 237  
 Haftdruck 99  
 Härte 28  
 Hauptdilataationen 25  
 Hauptlage I 210.  
 Hauptlage II 210  
 Hauptspannungen 25  
 Hauptspannungsrichtungen 145  
 Haut, halbdurchlässige 274  
 Heterotropie 235  
 Höfe 67.  
 Homogenität 7, 16, 122, 124, 129,  
   132  
 Homöotropie 191, 201, 278  
 — erzwungene 186, 190  
 — spontane 183  
 Homunkulus 51  
 Hylozoismus 308  
 Hystereseschleife 145.

Ichgefühl 299  
 Identitätstheorie 94

- Innenaufnahme 267  
 Intussuszeption 271, 284  
 Isochoren 103.  
 Isomorphie 129  
 Isomorphismus 126  
  
 Jodsilber 155, 160, 332  
 — amorphes 40  
 Jodzink 161.  
  
 Karyokinese 290  
 Kautschuk 317  
 Keimen 290  
 Keimfähigkeit 294  
 Kneten 40  
 Knickung 232, 372  
 Knospe 266.  
 Kohäsion 95, 359  
 — von Flüssigkeiten 27  
 Kohäsionskräfte 111  
 Kohäsionskurve 101  
 Kolloidpartikelchen 275, 367  
 Kolophonium 237  
 Kompressibilität 24.  
 Kondensationshöfe 89.  
 Kondensationswärme 360  
 Konstanten der fl Kristalle 374  
 Konstitution der fl Kristalle 374  
 Kontaktbewegung 324.  
 Kontaktfläche 208  
 Kontinuitätstheorie 21.  
 Kontraktionswelle 318  
 Konzentration, molekulare 112  
 Kopulation 286, 305  
 Körper, absolut unlösliche 141  
 — amorphe 2, 34, 114, 191  
 Kraftfelder 351.  
 Kreuzung 286  
 Kristall 5, 9, 147  
 Kristallanalyse 53  
 Kristallarten, polymorphe 2.  
 Kristalle 135.  
 — dichroitische 185  
 — flüssige 154, 168.  
 — gasförmige 363  
 — homogene flüssige 241  
 — künstlich gefärbte 128.  
 — lebende 276.  
 — plastische 149  
 — verbogene 152  
 — zusammenfließende 176.  
 Kristallformen 6, 11  
 Kristallisation 119.  
 Kristallisationsgeschwindigkeit 115  
 Kristallisationskern 290  
 Kristallisationskraft 130, 274  
 Kristallisationsmikroskop 57  
 Kristallisationswärme 69, 361.  
 Kristalliten 56, 67, 132  
 Kristallskelette 69  
 Kristallstrukturen 12.  
 Kristallsysteme 13, 32  
 Kristalltropfen 209  
 — ellipsoidale 237  
 — isomorphe 237  
 — pseudoisotrope 232, 237  
 — spindelförmige 239  
 Kristallwasserverbindungen 80  
 Kristallwürmer 284  
 Kritische Isotherme 101  
 Krümmung der Oberfläche 142.  
 Krümmungen 131  
 Kurven, isochromatische 233  
  
 Lamellen, pseudoisotrope 240  
 Lamellierte Kristalltropfen 237  
 Latentes Leben und Seele 292  
 Lebewesen 279  
 — halbbegrenzte 280  
 Lecithin 182, 258  
 Leukoblasten 283  
 Licht, polarisiertes 29  
 Linke-Hand-Dreifingerregel 279  
 Lipide 277  
 Lösung einer Modifikation in der  
 andern 248  
 Lösungen, feste 129, 130, 205  
 — kolloidale 139, 342  
 — lebende 279, 337  
 Lösungstemperatur, kritische 94.  
 Lösungswärme 112, 142, 208  
 Lykoperdon 340  
  
 Magnetismus 343  
 Magnetsysteme, astatische 346  
 Marineleim 170  
 Masse, amorphe 40  
 Mekonsäure 131  
 Menschenseele 311  
 Metanitroparaazetoluid 93  
 Metatolylcholesterylester 235  
 Mikroskop, chemisches für ther-  
 mische Analyse 250  
 Mischkristalle 67, 122, 249, 286  
 — anomale 129  
 Mischungsarbeit 100

- Mischungswärme 360  
 Mizellen 142, 316  
 Modifikationen, polymorphe 78  
 Molekularaggregat, regelloses 173  
 Molekularanordnung, konische 371  
 Molekularbewegung, Brownsche 338  
 Molekulargewicht von Kristallmolekülen 362  
 Molekularkräfte 16, 20, 351  
 Molekulartheorie 33  
 Moleküle 10, 13, 18  
 Monochrome 246  
 Monotropie 87  
 Mumienweizen 294  
 Muskel 320  
 Muskelkraft 11, 313  
 Muskelmotor, künstlicher 295  
 Myelinformen 171, 175, 258  
  
**Natrium**, naphthylaminsulfosaures 6  
 Nekrobiose 297  
 Nicolsche Prismen 8.  
 Niederschläge 54, 136.  
 Niederschlagsmembranen 270  
 Normalform 178.  
 Nürnberger Scheere 85.  
  
**Oberflächenspannung** 95, 171, 325  
 — extensive 263  
 Objektisch, elektrisch heizbarer 256, 257  
 Organe, elektrische 315  
  
**Paraazophenetol** 333  
 Paraazoxyanisol 209  
 Paraazoxybenzoesäureäthylester 177, 180  
 Paraazoxyphenetol 209  
 Paraazoxymtsäureäthylester 264.  
 Paratolylcholesterylester 240,  
 Perlen 283  
 Phasen 133.  
 Phasensprung 247  
 Phasenregel 364  
 Phtalsäure 131  
 Plasmolyse 284  
 Plastidülseelen 307  
 Plastizität 35, 44, 143, 150  
 Polarisationszustände 30  
 Polymorphie 46  
 Protokatechusaure 47, 202, 333  
 Protoplasma 281, 285  
 Protoplasmaströmungen 322  
 Pseudochlorcarbostyryl 296  
 Pseudoisotrop 219  
 Pseudolösung 139  
 Pseudopodien 321  
  
**Quasisisotrop** 152  
 Quecksilberjodid 74  
  
**Rationalität der Indizes** 12  
 Raumgitter 2, 34, 88, 348.  
 Raumgitteranordnung 355  
 Raumgittertheorie 15  
 Reaktionsisochore 108  
 Reaktionswärme 108  
 Regulation 49  
 Richtkräfte, molekulare 26  
 Regenerationsfähigkeit 287.  
 Reibung, innere 143  
 Reibungswärme 358  
 Reinigung 123  
 Relaxation 25  
 Relaxationszeit 143.  
 Richtkraft 236  
 — molekulare 17  
 Richtungen des Fließens 146.  
  
**Salpeter** 76  
 Sättigung, doppelte 83  
 Sättigungspunkt 85, 135  
 Schaum- oder Wabenstruktur 317.  
 Schichtenbildung 137.  
 Schichtkristalle 123.  
 Schillerfarben 244  
 Schlangen 268  
 Schmieden 41.  
 Schmierseife 175  
 Schneesterne 69  
 Schraffierung 238.  
 Schutzkolloide 140  
 Schwärmsporen 321  
 Schwebungen der Homöotropie 236  
 Schwefel 75, 154  
 Seele 296  
 Seelenatome 309  
 Seelensitz 300  
 Selbstreinigung 337  
 Selbstreinigungsvermögen 372  
 Selbstteilung 282, 289  
 Siedepunkterhöhung 112  
 Silikatvegetationen 273  
 Spaltfläche 28  
 Spektrum 245

Spermatozoen 322  
 Spharokristalle 132  
 — hohle 261  
 Stäbchen, bakterienartige 266  
 Stärkekorn 283  
 Stoff 91, 152  
 Stoffe, amorphe 133.  
 — giftige 301.  
 — quasisisotrope 117.  
 Störungen, konische 369  
 Streifen, ölige 197, 220, 339.  
 Struktur, konische 183.  
 — konische und zylindrische 367  
 — des Protoplasmas 280  
 Substanz 92  
 Substanzen, myelinogene 277  
 Subtraktionsfarben 233, 239  
 Suspension, kolloidale 338.  
 Suspensioide 140

Teilbarkeit 18  
 Teilung 303  
 Teilungskoeffizienten 99  
 Temperatursteigerung 319.  
 Theorie, monistische 308  
 — Van der Waalsche 21  
 Tierseelen 307  
 Tod 311.  
 Torsion 24, 187  
 Torsionsversuche 146, 150  
 Totalreflexion 242  
 Transkristallisation 361.  
 Translation 44, 191  
 Transplantation 307  
 Trichiten 54  
 Tröpfchen 54  
 Tropfen, halbbegrenzte 280, 327, 337  
 — lamellierte 240  
 — rotierende 212  
 — schraffierte 239  
 Trübung 38  
 Turgor 317  
 Turmalinplatten 8  
 Tyndallphänomen 141, 378

Übergangstemperaturen 78  
 Überkühlung 114, 257.

Übersättigung 85  
 Ultrafilter 139  
 Umhüllungstheorie 141.  
 Umlagerung, molekulare 47, 77  
 Umkristallisieren 123, 136.  
 Umwandlung 191  
 — irreversible 283  
 — von Mischkristallen 249  
 Umwandlungstemperatur 73, 86,  
 150, 202  
 Umwandlungsvorgang 249  
 Umwandlungswärme 112, 162,  
 361  
 Urzeugung 290, 308.

Verbundmensch 307  
 Verdampfungshöhe 89  
 Verdampfungswärme 112, 142  
 Verdrehung der Struktur 211.  
 Verschweißen 38  
 Verzweigungen 131  
 Viertelundulationsglimmerblatt  
 247  
 Volumelastizität 24

Wachskristalle 164  
 Wachstum von Lebewesen 276  
 Wachstumsgeschwindigkeit 131.  
 Wachstumsgrenze 282  
 Wärme, latente 117  
 Wimmelbewegung 281

Zellen, künstliche 270.  
 Zellwand 285  
 Zellwände 277  
 Zentrifugieren 139  
 Zirkularpolarisationsfarben 246  
 Zonen, helle und dunkle 229  
 — ringförmige, farbige 224  
 Zusammenfließen von 2 Tropfen  
 212  
 Zusammenschweißen 38  
 Zustände, mehrere flüssige 243.  
 Zustandsgleichung 22  
 Zwillinge, künstliche 45  
 Zwillingsbildung 232.  
 — künstliche 191